Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

155. BAND, 1. HEFT

MIT 12 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 24. JANUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54 —. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 155 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen Seite

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part III. Estimation of Palladium. With 1 figure in the text . . 1

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part IV. Estimation of Platinum Metals 7

Fauss, R., Eine colorimetrische Titrationsmethode zur Präzisionsbestimmung von absorbierenden Stoffen im UV-Spektralbereich. Mit 3 Textabbildungen 11

Yamaguchi, Sh., Chemische Analyse der Gemenge von Aluminium- und Eisenhydroxyd mit Hilfe von Autoklavierung und Elektronenbeugung. Mit 2 Textabbildungen. 21

Eckert, G., Ein Beitrag zur Anwendung disubstituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen für analytische Trennungen. Mit 2 Textabbildungen . . . 23

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

155. BAND

MIT 57 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1957

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 155. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Bionda, G., und **E. Bruno,** Mikrobestimmung des Bors in den Weinen der Aeolischen Inseln (Sizilien). Mit 1 Textabbildung 183

Bode, H., und **H.-D. Stemmer,** Zur Fällung des vier- und sechswertigen Selens mit SO_2 96

Ciuhandu, G., Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in der Luft. Mit 3 Textabbildungen 321

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part IV. Determination of Palladium and Uranium with 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic Acid. With 2 Figures in the text 241

Eckert, G., Ein Beitrag zur Anwendung disubstituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen für analytische Trennungen. Mit 2 Textabbildungen . . 23

Erdey, L., und **F. Szabadváry,** Variaminblau als colorimetrisches Reagens. Mit 3 Textabbildungen 90

Ettre, K., und **J. Ádám,** Flammenphotometrische Bestimmung der Erdalkalimetalle bei Anwesenheit von Fremdmetallen. Mit 6 Textabbildungen . 105

Fauss, R., Eine colorimetrische Titrationsmethode zur Präzisionsbestimmung von absorbierenden Stoffen im UV-Spektralbereich. Mit 3 Textabbildungen 11

Gottschalk, G., und **P. Dehmel,** Zur gravimetrischen Sulfatbestimmung als Benzidinsulfat 251

Häberli, E., E. Béguin und **G. Schenk,** Colorimetrische Bestimmung der Folsäure neben großen Mengen von Eisen(II)-salzen 415

Kangro, W., und **H. Pieper,** Eine Methode zur Präzisionsbestimmung von Eisen und von Oxydationsmitteln. Mit 2 Textabbildungen 169

Krebs, H., H. Fassbender und **Fr. Jörgens,** Nachweis von elementarem Schwefel durch Reaktion mit Bleithiophenolat 250

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part III. Estimation of Palladium. With 1 Figure in the text . 1

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part IV. Estimation of Platinum Metals 7

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part V. Estimation of Silver. With 1 Figure in the text 81

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part VI. Estimation of Thallium(I). With 1 Figure in the text 86

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part VII. Estimation and Separation of Silver from Precious Metals . . 166

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part II 267

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part III 406

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey,** 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthraquinone (Quinalizarin) as a Colorimetric Reagent for Inorganic Cations 417

Neumann, F., Bestimmung von Bleispuren in organischen Stoffen. (Visuelles Mischfarbenverfahren mit Dithizon) 340

Nielsch, W., und **L. Giefer,** Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. Mit 4 Textabbildungen 401

Seite

Perpar, M., und **M. Tišler,** 4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. IV. Mitteilung. 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid 186

Pietsch, R., Die Fällung von Vanadium mit Phenarsazinsäure 189

Pilz, W., Über die maßanalytische Mikrobestimmung von Chlor insbesondere in organischen Substanzen 423

Poddar, S. N., Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part II. Gravimetric Estimation of Copper and Nickel and their Separation from other Metals 327

Pohl, H., Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Kathoden-Nickel 263

Prasad, R., and **A. K. Dey,** On the Standardisation of Permanganate by Arsenious Oxide 420

Rao, K. Bhaskara, and **G. Gopala Rao,** Volumetric Estimation of Arsenite with Potassium Permanganate and Ceric Sulphate. Iodine Monochloride Catalysis in Sulphuric Acid Medium 161

Rao, V. Narayana, and **G. Gopala Rao,** Volumetric Determination of Thorium with Disodium EDTA—using Fe(II)-Cacotheline as Indicator 334

Yamaguchi, Sh., Chemische Analyse der Gemenge von Aluminium- und Eisenhydroxyd mit Hilfe von Autoklavierung und Elektronenbeugung. Mit 2 Textabbildungen 21

Zimmer, H., Zur quantitativen Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium mittels ihrer Nitritkomplexe 337

Zinner, G., Zur Spezifität der Schiffschen Reaktion. Mit 1 Textabbildung 412

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Polarographie (J. Heyrovský; J. Mašek; I. Smoleř; J. Vogel und J. Říha; G. C. Barker und I. L. Jenkins; R. E. Parker und R. N. Adams; A. Hickling, J. Maxwell und J. V. Shennan; L. Jenšovský; I. Smoleř; W. Schwarz; R. L. Pecsok und R. W. Farmer; J. W. Grenier und L. Meites; F. T. Eggertsen und F. T. Weiss). Mit 1 Textabbildung 36

Kinetische Methoden der quantitativen Analyse (K. B. Jacimirskij und L. P. Afanasjeva; K. B. Jacimirskij) 38

Entwicklung der Ultramikroanalyse (C. L. Wilson) 39

Amperometrische Titration von mehreren Metallen mit Äthylendiamintetraessigsäure (C. N. Reilley, W. G. Scribner und C. Temple) 39

Potentiometrische Ultramikrotitration (E. Bishop). Mit 1 Textabbildung . . 40

Oxydation von Platinelektroden bei potentiometrischen Redoxtitrationen (J. W. Ross und I. Shain) 40

Hochfrequenztitrationen (A. H. Johnson und A. Timnick; K. Anderson, E. S. Bettis und D. Revinson; V. P. Ieršov, V. L. Pokrovskaja, V. A. Zarinskij und D. I. Koškin; V. A. Zarinskij und D. I. Koškin) 41

Interferometrische Volumetrie (F. Burriel-Martí und M. Claver-Aliod) 41

Übersicht über die komplexometrische Maßanalyse (Häberli) 42

Systematische und zufällige Fehler der chemischen Analyse (V. V. Nalimov). 42

Verreibemethode der qualitativen Analyse (E. P. Ožigov, M. A. Rafienko und L. K. Ivanenko; E. P. Ožigov; P. M. Isakov; E. P. Ožigov) 42

Schmelzreaktionen mit Zinkchlorid (F. Feigl und A. Caldas) 43

Ringofenmethode zur Durchführung qualitativer und halbquantitativer Mikroanalysen (H. Weisz; H. Weisz) 43

Verwendung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator für komplexometrische Mikrotitrationen (K. L. Cheng u. Mitarb.; H. Flaschka und H. Abdine; H. Flaschka und H. Abdine) 115

Seite

Dissoziationskonstanten von Brenzcatechinviolett (O. Ryba, J. Cífka, M. Malát und V. Suk) . . . 115
Die oxydierend wirkende Substanz in dem Reagens Natriumbismutat (Cl. Duval) . . . 115
Polarographische Reduktion von Triphenylsulfoniumchlorid (M. Shinagawa, H. Matsuo und N. Maki) . . . 116
Anwendungen von Thiocarbohydrazid in der anorganischen Analyse (Cl. Duval und T. Ba Loc; Cl. Duval und T. Ba Loc) . . . 116
Eisen(II)-äthylendiaminsulfat als reduktometrisches Reagens (B. Singh und S. Singh; B. Singh und S. Singh; B. Singh, S. Singh und H. Singh) . . . 116
Oxydations- und Reduktionstitrationen (B. Singh und S. Singh; B. Singh und S. Singh; B. Singh und S. Singh; B. Singh und S. Singh) . . . 116
Salicylamidoxim als analytisches Reagens (D. Bandyopadhayay und P. Ray; D. Bandyopadhayay und P. Ray; D. Bandyopadhayay; D. Bandyopadhayay) . . . 117
Analytische Verwendung von Azofarbstoffen der Chromotropsäure (S. K. Datta; G. Banerjee; S. K. Datta, S. K. Datta; O. Ju. Magidson und M. W. Rubcov) . . . 119
Farbreaktionen von 5,8-Dihydroxychinoxalin mit Metallionen (S. Kawai, H. Hamaguchi und M. Tatsumoto) . . . 119
Remissions-Photodensitometer für die Tüpfelanalyse (C. W. Ayers) . . . 119
Zweikammer-Glaszelle zur Elektrolyse bei kontrolliertem Potential (P. O. Kane; J. J. Lingane, C. E. Swain und M. Fields) . . . 120
Thermoelement aus Eisen-Konstantan (J. F. Palmer jr. und R. S. Barnes) . . 120
Aufstellen von Halbmikrowaagen (D. G. Gage und P. Sullivan) . . . 121
Thermogravimetrische Waage (A. R. Vasudeva Murthy, D. S. Bharadwaj und R. M. Mallya) . . . 121
Universalkolben (E. Malý). Mit 1 Textabbildung . . . 121
Ultramikrobürette (W. J. Wingo und W. H. Johnson) . . . 122
Mikrobürette für automatische Titrationsanlagen (W. Simon) . . . 122
Leicht herstellbares Glasfilter für analytische Zwecke (L. Erdey und L. Buzás). Mit 1 Textabbildung . . . 122
Apparatur für die Molekularfiltration (C. F. Hiskey und A. N. Kivert) . . . 122
Extraktionsgeräte (H. Malissa und H. Brockmann). Mit 2 Textabbildungen . . 123
Apparatur zur Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes organischer Substanzen (W. S. Owen und W. M. Reid) . . . 124
Hochfrequenztitrationen (R. Huber und K. Cruse; Ju. Ju. Samitov) . . . 194
Coulometrische Titrationen (M. Masui und H. Sayo; C. N. Reilley und W. W. Porterfield; R. W. Schmid und C. N. Reilley; C. N. Reilley; C. N. Reilley und W. G. Scribner). Mit 1 Textabbildung . . . 195
Massenspektrometrie (S. Araki; S. Araki; R. A. Friedel, J. L. Shultz und A. G. Sharkey jr.; A. G. Sharkey jr., J. L. Shultz und R. A. Friedel; R. A. Friedel und A. G. Sharkey jr.) . . . 196
Absorptionsmessungen an einigen organischen Fluorverbindungen in Anwesenheit verschiedener Metallionen (F. Kingdon und M. G. Mellon) . . . 198
Papierchromatographische Trennung der Keto- und der Enolform der Dithizonate von Cu^{II}, Hg^{II} und Ag (G. Venturello und A. M. Ghe) . . . 198
Zementation einiger Metalle mit Zinkamalgam (E. F. Speranskaja) . . . 198
Schwärzung von Silbersalzniederschlägen (Cl. Duval) . . . 199
Bereitung von Lauge mit niedrigem Silicatgehalt (S. Fisher und R. Kunin) . . 199
Thermochromie von Meßlösungen oder Vergleichslösungen (R. T. Bottle und G. A. Gilbert) . . . 199
Bariumjodatlösung als genau definierte jodometrische Maßlösung (S. K. Yasuda und J. L. Lambert) . . . 200
Säure-Base-Indicatoren (I. Je. Lev; V. I. Kuznecov und G. N. Koševeleva; M. N. Sastri; J. Gillis u. Mitarb.; H. J. Cluley) . . . 200
Indicatoreigenschaften von Pyrogallolrot (Pyrogallolsulfophthalein) (Z. Vodák und O. Leminger; V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková) . . . 201
Herstellung von Murexid (M. M. Sočevanova) . . . 201

Seite

Komplexometrische Bestimmungen mit dem Indicatorsystem Eisen(II)-Eisen-(III)-cyanid-Benzidin (I. Sajó; I. Sajó) 202
Derivate des Rhodanins und 2-Thiohydantoins als Reagentien für die anorganische Analyse (N. M. Turkevič und V. F. Gevlič) 203
Analytische Anwendung der Aurintricarbonsäure und ihres Ammoniumsalzes (Aluminon) (L. A. Molot und L. M. Kulberg) 203
Spektralanalyse (I. A. Kovalev; B. A. Lomakin) 271
Automatische Untergrundkorrektur an einem Mehrfachkanal-Flammenphotometer (M. Margoshes und B. L. Vallee; B. L. Vallee und M. Margoshes) . 272
Papierchromatographie (R. Serzisko und M. Schieritz) 272
Säulenchromatographie (N. Grubhofer; J. Stadhouders, H. Mulder und A. G. van Capelleveen; E. J. Roberts und A. Mason). Mit 1 Textabbildung. . . 273
Verdrängungsadsorption (S.-G. Blohm und G. Widmark; B. J. Mair; S.-G. Blohm; S.-G. Blohm; G. Widmark) 274
Radiometrische Methoden in der Analyse (M. J. Cabell und A. A. Smales; H. Götte) 275
Untersuchungen über die Abtrennung von Spaltprodukten (T. Shiokawa und M. Yagi; T. Kambara) 275
Überblick über Entwicklung und Stand der qualitativen Analyse (C. J. van Nieuwenburg) 276
Übersicht über die systematischen Trennungsgänge in der qualitativen Analyse der Kationen (H. Weisz) 276
Verwendung des Ringofens nach Weisz in der elektrographischen Analyse (W. I. Stephen; H. Weisz; H. Fritz; A. Glazunov; W. I. Stephen). . . . 276
Thermometrische Titration (H. J. Keily und D. N. Hume; H W. Linde, L. B. Rogers und D. N. Hume) 278
Gasanalyse (J. K. Foreman; W. B. Price und L. B. Woods; A. Krogh; Ch. M. Drew, J. R. McNesby, S. R. Smith und A. S. Gordon) 278
Maßanalytische Bestimmung einiger organischer Verbindungen mit Chloramin T-Lösung (A. Berka und J. Zýka) 279
Potentiometrische Titration schwacher Säuren in nichtwäßrigen Lösungen (G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld; V. Z. Deal und G. E. A. Wyld; G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld; G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld; V. Z. Deal und G. E. A. Wyld; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld). . . 280
Ausführung chemischer Analysen mit Hilfe von Gitterstrommessungen (F. Oehme; F. W. Jensen und A. L. Parrack; F. Oehme) 282
Übersicht über die Anwendung der Flüssig-flüssig-Extraktion in der anorganischen Analyse (T. S. West; T. S. West) 283
Bestimmung des p_H-Werts alkalischer Lösungen mit Lichtfiltern (K. B. Jacimirskij, I. P. Gruin und F. D. Kaširina; K. B. Jacimirskij und V. P. Vasiljev) 283
Brompyrogallolrot als komplexometrischer Indicator (A. Jeníčková, V. Suk und M. Malát; V. Suk, M. Malát u. Mitarb.) 283
Biologische Bestimmung von Metallionen (W. H. R. Shaw und B. R. Lowrance). 284
Anwendung der Mitfällung zwecks Ausscheidung von Spuren verschiedener Metalle (K. V. Troickij) 284
Einfluß der Luftdichte auf analytische Wägungen (A. v. Lüpke) 285
Apparate mit Flüssigkeitsdichtungen (G. Rey-Coquais). Mit 1 Textabbildung. 285

II. Analyse anorganischer Stoffe

Analyse von schwerem Wasser (I. P. Gragerov; G. S. Gilfillan und I. M. Polanyi) 124
Bestimmung des Ammoniums durch konduktometrische Titration (G. B. Pasovskaja) 125
Kupfer (F. Buscaróns und F. Nieto; F. Buscaróns und F. Nieto; V. W. Meloche und L. Kalbus; S. I. Gusev und V. I. Kumov; S. I. Gusev, V. I. Kumov und A. M. Stroganova; V. T. Čuiko und A. U. Mamenko) 125
Beryllium (J. C. White, A. S. Meyer jr. und D. L. Manning; T. Akiyama) . . 127
Magnesium (V. I. Kuznecov) 128

Seite

Trennung von Magnesium, Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel und Kupfer nach dem Ionenaustauschverfahren (D. I. Rjabčikov und V. F. Osipova) 128
Calcium (H. Diehl und J. L. Ellingboe; J. Gillis, J. van der Stock und J. Hoste) 129
Fällbarkeit des Strontiumoxalats (M. P. Babkin) 130
Cadmium (N. S. Schub; A. I. Kostromin und M. I. Aparševa) 130
Quecksilber (H. Triché und M. Cros) 131
Gallium (K. Micka; T. V. Čerkašina) 131
Indirekte volumetrische Bestimmung von Cer(III) (G. S. Deshmukh und M. Venugopalan) 132
Thallium (I. M. Korenman, V. G. Potiomkina und L. S. Fiodorova; V. K. Zolotuchin und A. S. Molotkova) 132
Gravimetrische Kohlendioxydbestimmung (E. W. Blank und R. M. Kelley). Mit 1 Textabbildung 133
Farbreaktion auf Cyanid (V. P. Fedotov) 133
Trennung von Blei und Barium (Ju. V. Moračevskij, M. N. Zvereva und R. Š. Rabinovič; F. Nelson und K. A. Kraus) 134
Oxydimetrische Bestimmung von Titan und Eisen nebeneinander (P. Wehber, W. Johannsen und M. Heydecke). Mit 1 Textabbildung 134
Thorium (P. Schneider) 135
Gewichtsanalytische Bestimmung von Nitrit (N. P. Komar und I. U. Martynčenko) 135
Niob, Titan (Je. I. Krylov und V. S. Kolevatova) 136
Trennung von Niob, Tantal und Titan durch Extraktion (F. V. Zaikovsky) . 136
Spektralphotometrische Bestimmung von Uran(VI) mit Morellin (B. R. Lakshman Rao und C. C. Patel; B. R. Lakshman Rao und C. C. Patel) 137
Fluor (J. J. Lothe; J. J. Lothe; A. Knappwost; E. Hayek und W. Stadlmann; P. R. Godfrey und C. L. Shrewsbury; A. C. Kuyper). Mit 1 Textabbildung 137
Chlor, Brom, Jod (L. P. Larson und H. C. Becker; R. C. de Geiso, W. Rieman III und S. Lindenbaum; R. Ch. Zamanov; J. V. Dubský und J. Trtílek). Mit 1 Textabbildung 139
Mangan (G. Talsky; J. Holluta und J. Obrist; I. Sajó) 139
Zwei Farbreaktionen auf das Hexacyanoferrat(III)-Ion (A. P. Kreškov, S. S. Vilborg, K. I. Filippova und V. A. Drozdov) 140
Komplexometrische Bestimmung von Nickel, Magnesium, Zink und Mangan in Gegenwart von Titan (B. M. Dobkina und Je. I. Petrova) 141
Trennung kleiner Mengen Rhodium und Iridium (A. D. Westland und F. E. Beamish; D. E. Ryan) 141
Maßanalytische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd (I. M. Issa, A. H. Fathalla und R. M. Issa) 350
Chromatographische Trennung von Rubidium und Caesium (J. Fouarge und G. Duyckaerts; M. Lederer; A. E. Steel) 350
Kupfer (L. Manna, D. H. Strunk und S. L. Adams; W. J. Wilson; N. Birnbaum und S. M. Edmonds; M. Bobtelsky und R. Rafailoff; M. Bobtelsky u. Mitarb.) 350
Gewichtsanalytische Bestimmungen von Kupfer und Wismut (M. Ishibashi und T. Matsumoto) 351
Gleichzeitige spektrophotometrische Mikrobestimmung von Kupfer und Eisen (B. Zak und N. Ressler) 352
Bestimmung von Kupfer, Nickel, Zink und Blei und die Trennung des Kupfers aus seinen binären Mischungen (N. K. Dutt und K. P. Sen Sarma, J. Gupta und K. P. Sen Sarma; N. K. Dutt und K. P. Sen Sarma) 352
Gravimetrische und volumetrische Berylliumbestimmung (K. Motojima; J. P. Phillips, J. F. Emery und H. P. Price) 353
Neuer Indicator für komplexometrische Calciumtitrationen (J. Patton und W. Reeder) 354
Bestimmung kleiner Mengen Calcium, Magnesium, Barium und Sulfat (J. R. McCallum) 355

Seite

Untersuchungen über die Mitfällung von Zink an Eisen(III)- und Chrom(III)-hydroxyd (M. Mashima) 355
Cadmium (A. Basiński und W. Bogotko; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; I. M. Korenman und A. A. Tumanov) 355
Quecksilber (V. I. Kuznecov und E. V. Mitrofanova; J. S. Fritz und S. A. Sutton; B. Gehauf und J. Goldenson) 356
Bor (T. S. Burkhalter und D. W. Peacock; C. E. Melton, L. O. Gilpatrick, R. Baldock und R. M. Healy) 357
Aluminium (R. V. Paulson und J. F. Murphy; W. D. Treadwell und E. Bernasconi; J. R. McCallum; F. Burriel-Martí und S. Bolle Taccheo; I. M. Kolthoff; P. Job) 358
Bestimmung von Indium mit Hexamminkobalt(III)-chlorid (T. Ishimori und K. Ueno) 359
Thallium (W. T. Foley und R. F. Pottie; P. E. Sweetser und C. A. Bricker; Ch. Cimerman und G. Selzer; R. Berg und E. S. Fahrenkamp; O. A. Songina und A. P. Voilošnikova) 360
Thermolysekurven der Oxinate von Yttrium und den Seltenen Erden (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt u. Mitarb.) 361
Seltene Erden (G. Beck; M. Lederer; M. Lederer; M. Lederer; M. Lederer; M. Venugopalan und K. J. George; R. K. Korabelnik; G. Telep und D. F. Boltz; N. Conca und Ch. Merritt jr.; A. I. Medalia und B. J. Byrne) . . . 361
Photometrische Bestimmung von Mikromengen Germanium mit Phenylfluoron (C. L. Luke und M. E. Campbell; W. A. Schneider und E. B. Sandell) . . 363
Blei (A. Jeníčková, M. Malát und V. Suk; V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková; A. Jeníčková, V. Suk und M. Malát) 364
Bestimmung von Titan (A. K. Majumdar und S. Banerjee; A. K. Majumdar u. Mitarb.) 365
Zirkonium (R. F. Wilson und T. Rhodes; R. F. Wilson und H. G. Lovelady; J. S. Fritz und M. Johnson; J. S. Fritz und M. O. Fulda; V. M. Vladimirova; J. S. Fritz und M. Johnson; G. W. C. Milner und G. A. Barnett; G. W. C. Milner und J. W. Edwards; F. L. Moore; R. E. Connick und W. H. McVey) 365
Thorium (S. K. Datta; S. K. Datta) 367
Maßanalytische Bestimmung von Hydrazin (I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Issa) 368
Nitrit (K. Täufel und R. Serzisko; F. A. Pollard u. Mitarb.; I. Marxová und J. Zýka; J. Vulterin und J. Zýka) 368
Nachweis und Bestimmung von Phosphorwasserstoff (V. Vašák; V. Vašák und V. Šedivec) 369
Phosphat (Ch. H. Lueck und D. F. Boltz; I. Berenblum und E. Chain; G. V. Zavarov, G. A. Žitarev und N. T. Karabanov; E. Karl-Kroupa; J.-P. Ebel; E. Collard) 370
Antimon (I. M. Issa und I. M. el Sherif; I. M. Issa und R. M. Issa) 372
Nachweis und Trennung verschiedener Wertigkeitsstufen von Vanadium und Kobalt mit Hilfe der Papierchromatographie (H. M. Stevens; N. A. Talvitie) 372
Niob (A. Bacon und G. W. C. Milner; H. Freund und A. E. Levitt) 373
Trennung des Tantals von Titan durch Extraktion (Ju. A. Černichov, R. S. Tramm und K. S. Pevzner) 373
Selen (E. G. Weatherley) 374
Bestimmung von Chrom mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) (W. Nielsch und G. Böltz; P. Wehber; G. Doppler und R. Patzak) 374
Molybdän (G. S. Deshmukh) 374
Uran (G. Gopala Rao, V. Panduranga Rao und M. V. Rama Rao; V. Simon und E. Připlatová; K. A. Allen; H. A. Robinson; T. Ishimori und H. Okuno; R. Klement; Ch. L. Rulfs, A. K. De und P. J. Elving) 375
Maßanalytische Bestimmung von Plutonium (G. W. C. Milner und J. L. Woodhead) 376
Halogenide (V. A. Vorobejčikov und K. S. Popova; V. J. Shiner jr. und M. L. Smith; W. Clark) 377

Seite

Analyse von Hypochlorit und Chlorit in einer Lösung (I. E. Flis und M. K. Bynjaeva) 378
Eisen (L. C. Malik und R. P. Singh; S. M. Peach) 378
Kobalt (M. A. Popov; G. S. Goldberg; D. N. Finkel'štejn; D. P. Ščerbov; W. H. Shipman und J. R. Lai; J. N. Pascual, W. H. Shipman und W. Simon; B. D. Guerin; M. Ziegler, O. Glemser und E. Preisler; M. Ziegler und O. Glemser; M. Ziegler, O. Glemser und E. Preisler; M. Mashima) 379
Nickel (K. Ter Haar und J. Bazen; C. G. Taylor; A. R. Gahler, A. M. Mitchell und G. Mellon; Y. Uzumasa und S. Washizuka) 381
Platinmetalle (I. Hoffman, A. D. Westland, C. L. Lewis und F. E. Beamish; I. Hoffman und F. E. Beamish; G. H. Coburn, F. E. Beamish und C. L. Lewis; M. Bobtelsky und B. Mayer) 383

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Fortschrittsberichte über die organische Mikro-Elementaranalyse (W. Schöniger) 286
Qualitativer Nachweis für Kohlenstoff (J. A. Sozzi und J. B. Niederl) 286
C-H-Bestimmung (E. L. Head und Ch. E. Holley jr.; J. A. Kuck, P. L. Altieri und M. Arnold; J. A. Kuck und P. L. Altieri; M. O. Korschun [Koršun] und N. Gel'man (N. E. Helman]) 286
Stickstoff (C. E. Childs, E. E. Meyers, C. K. Johnston und J. D. Mitulski; W. Schöniger und A. Haack). Mit 1 Textabbildung 287
Schwefel (J. Smith und A. C. Syme; Y. Yoshino; G. H. Osborn; M. Večeřa; M. Večeřa; W. Grote und H. Krekeler; H. Flaschka). Mit 1 Textabbildung 287
Halogene (P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova; P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova; A. Sezerat; A. S. Inglis; A. S. Inglis) 289
Bestimmungen von Arsen (M. Jureček und J. Jeník; M. Jureček und J. Jeník; W. Schöniger) 290
Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium in siliciumorganischen Verbindungen (V. A. Klimova, M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja; V. A. Klimova, M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja) . . . 291
Bestimmung des Siliciums in siliciumorganischen Verbindungen (Z. Šír und R. Komers) 291
Bestimmung von aktivem Wasserstoff (G. D. Stevens) 429
Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen durch UR-Analyse (U. Berglund-Larsson) 429
C-H-Bestimmung (S. Mizukami, T. Ieki und N. Morita; D. R. Christman, N. E. Day, P. R. Hansell und R. C. Anderson; D. R. Christman, J. E. Stuber und A. A. Bothner-By; J. Körbl und R. Komers; J. Körbl; J. Körbl und K. Blabolil; V. A. Klimova und E. G. Bereznickaja; V. A. Klimova, M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja; M. O. Koršun und N. S. Ševeleva). Mit 1 Textabbildung 429
Allgemeiner Nachweis organischer Stickstoffverbindungen (C. Menzie) 432
Mikrobestimmung von Stickstoff (G. D. Shah, V. S. Pansare und V. N. Mulay). Mit 1 Textabbildung 432
Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen (A. M. Canales und T. D. Parks; V. A. Campanile, L. H. Badley, E. D. Peters, E. J. Agazzi und F. R. Brooks; I. J. Oita und H. S. Conway; R. N. Smith, J. Duffield, R. A. Pierotti und J. Mooi; W. W. Russell und J. W. Fulton; W. W. Russell und M. E. Marks) 432

2. Qualitative und quantitative Analyse

Verbesserung der Acetylenbestimmung mit Silbernitrat (M. Šingliar und V. Smejkal) 292
Nachweis von Verbindungen mit positivem Bromion (B. Saville; W. N. Aldridge) 293
Bestimmung langkettiger quaternärer Ammoniumsalze (J.-A. Gautier, J. Renault und F. Pellerin; W. Geilmann und W. Gebauhr) 293

Seite

Chromatographie von Dinitrophenylhydrazonen und Dinitrobenzoaten (F. E. Huelin und B. H. Kennet; F. E. Huelin) 293
Nachweis der Semicarbazide und Semicarbazone von Aldehyden oder Ketonen sowie der Thiosemicarbazide und Thiosemicarbazone (S. Ohkuma) 293
Nachweis der Salze organischer Säuren mit S-Benzyl-isothioharnstoff (H. Morita und N. M. Miles) 294
Polarographische Bestimmung von Acrylnitril (M. N. Platonova; W. L. Bird und C. H. Hale) 294
Bestimmung von Carbonylgruppen organischer Substanzen durch Oximierung und Hydroxylammoniumacerar in wasserfreiem Eisessig (T. Higuchi und C. H. Barnstein; W. M. D. Bryant und D. M. Smith) 294
Trennung und Bestimmung von Mikromengen niederer Fettsäuren (F. Bergmann und R. Segal) 295
Trennung der höheren Fettsäuren durch Fraktionierung ihrer Methylester (L. K. Obuchova; T. Z. Raine und F. H. Garmer) 296
Bestimmung des Alkaligehalts von Salzen organischer Säuren (S. M. Blaug). 296
Bestimmung von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure in ihren sauren und neutralen Kupfersalzen (J. Gauthier) 297
Nachweis von Essigsäure oder Acetat in Ameisensäure und in Formiaten (F. Feigl und C. Stark; F. Feigl und C. Stark) 297
Mikrobestimmung von Acetylgruppen (S. Mizukami, T. Ieki und Ch. Koyama; S. Mizukami und T. Ieki) 297
Bestimmung von Thioharnstoff und Tetramethylthioharnstoff (M. K. Joshi; R. Cuthill und C. Atkins) 297
Bestimmung des Äthylenglykols und seines Monomethylesters (I. M. Jurist und Ju. F. Firsova, L. N. Petrova; A. Verley und F. Bölsing) 298
Papierchromatographische Trennung aliphatischer Dicarbonsäuren (A. Seher; A. G. Long, J. R. Quayle und R. J. Stedman) 298
Titration von N-Carboxy-α-aminosäureanhydriden mit Natriummethylat in wasserfreier Lösung (A. Berger, M. Sela und E. Katchalski; D. G. H. Ballard, C. H. Bamford und F. J. Weymouth) 299
Säulenchromatographische Trennung der p-Jodophenylsulfonylderivate (Pipsyl-Derivate) von Aminosäuren (M. C. Corfield, J. C. Fletcher und A. Robson) 299
Kohlenhydrate (N. N. Sharma; N. N. Sharma und R. C. Mehrotra; P. Andrews, L. Hough und D. B. Powell; L. M. Wolfrom und J. B. Miller; S. A. Barker, E. J. Bourne, P. M. Grant und M. Stacey; R. J. Payly und E. J. Bourne; L. M. White und G. E. Secor) 299
Papierionophorese von Polyhydroxyverbindungen (J. L. Frahn und J. A. Mills) 301
Potentiometrie von Kalium-äthylxanthogenat (M. J. Maurice) 302
Chromatographische Trennung und Bestimmung einiger aromatischer Nitroverbindungen (W. R. Edwards jr., O. S. Pascual und C. W. Tate; W. R. Edwards jr. und C. W. Tate) 302
Mikronachweis von N-Nitrosoverbindungen (F. Feigl und C. Costa Neto) . . . 302
Bestimmung von Xylenolen und Äthylphenolen (J. Franc; J. Franc; J. Franc und J. Latinák) 303
Bestimmung von Oxiran-Sauerstoff in Epoxyverbindungen (A. J. Durbetaki) . 303
Analyse von dimeren Cyclopentadienkonzentraten (J. S. Powell und K. C. Edson; E. B. Claiborne, H. M. Davis und C. A. Rivet jr.) 304
Colorimetrischer Standard für Carotin (W. J. Rabourn und E. D. Schall) . . . 304
UR-Absorptionsbanden einer Anzahl von Heterocyclen und Kohlenwasserstoffen (W. H. Tallent und I. J. Siewers) 304
Nachweis von Furfurol und α-Formylthiophen durch Kondensation mit Cyclopentanon bzw. Cyclohexanon (R. Pallaud) 305
Photocolorimetrische Bestimmung von Furfurol mit Anilin (A. N. Ponomarev) 305
Photometrische Bestimmung von 5-Ketogluconsäure mit 1-Methyl-1-phenylhydrazin (M. Schramm; M. Lanning und S. Cohen) 305
Bestimmung von Pyridinbasen durch UR-Spektroskopie (G. L. Cook und F. M. Church) 306

Seite

Polarographisches Verhalten der Isonicotinsäure und Picolinsäure (J. Volke und V. Volková) . . . 307
Reaktionen organischer Basen mit Bortribromid (M. C. Henry, W. M. McNabb und J. F. Hazel) . . . 307
Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Chinolin und Isochinolin (F. Feigl und V. Gentil) . . . 307
Piperazinbestimmung (A. Castiglioni und M. Nivoli; A. A. Čemerisskaja) . . . 308
Quantitative Bestimmung organischer Peroxyde (K. Ueberreiter und G. Sorge; P. Landauer und H. Weil; G. Sorge und K. Ueberreiter) . . . 433
Versuche zur colorimetrischen Bestimmung von Aminen (S. Kertes) . . . 435
Colorimetrische Bestimmung sekundärer aliphatischer Amine (C. F. Cullis und D. J. Waddington; F. Feigl und V. Anger) . . . 435
Bestimmung von Aldehyden durch Kondensation mit 1,2-Bis-(p-methoxybenzylamino)-äthan und 1,2-Bis-phenylamino-äthan (S. Veibel und I. G. Krogh Andersen; J. H. Billman, Ju Yu Chen Ho und L. R. Caswell; H. W. Wanzlick und W. Löchel) . . . 435
Papierchromatographische Trennung von aliphatischen, ungesättigten und aromatischen Aldehyden sowie von Furfurol (H. Struck) . . . 436
Trennung eines Gemisches von Formaldehyd und Acetaldehyd mit Dimedon (A. F. Lukovnikov) . . . 436
Photometrische Bestimmung von Aceton mit der Salicylaldehydmethode (F. A. Csonka; S. Berntsson; S. Berntsson) . . . 437
Bestimmung kleiner Mengen organischer Säuren (S. Tanaka) . . . 437
Chromatographische Trennung organischer Säuren an Ionenaustauschern (C. W. Davies und B. D. R. Owen; F. R. Hiscox und N. J. Berridge) . . . 437
Bestimmung von höheren C_7 bis C_{18}-Fettsäuren (C. W. Ayers) . . . 438
Ultrarotabsorptionsspektren von verzweigten Fettsäuren (D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer und J. Goldenson) . . . 438
Identifizierung einiger Carbonsäuren (J. Berger; W. L. Judefind und E. E. Reid) 439
Bestimmung von Carbonsäuren, Säurechloriden und Anhydriden durch Verdünnungsanalyse (P. Sorensen; H. W. Grimmel, A. Günther und J. F. Morgan) . . . 439
Konduktometrische Bestimmung von Aminosäuren und ihren Derivaten (M. Pascal) . . . 440
Farbreaktion zur Identifizierung von Phenylalanin (A. E. Pasieka und J. F. Morgan; J. H. Hanks und R. E. Wallace) . . . 440
Papierelektrophorese von Polyalkoholen (D. Gross; D. Gross; J. L. Frahn und J. A. Mills) . . . 441
Papierchromatographische Bestimmung methylierter Aldosen (W. C. Schaefer und J. W. van Cleve; J. Blass, M. Macheboeuf und G. Nunez) . . . 441
Identifizierung von Zuckern und Polyolen auf einem einzigen Chromatogramm (M. G. Lambou; P. F. Fleury, J.-E. Courtois und P. Malangeau; S. Mukherjee und H. C. Srivastava) . . . 441
Analyse von D-Glucose und D-Mannose-Mischungen mittels Papierelektrophorese (D. R. Briggs, E. F. Garner, R. Montgomery und F. Smith) . . . 442
Colorimetrische Bestimmung von Fructose mit Indol (M. J. Karvonen und M. Malm) . . . 442
Bestimmung von Glucuronsäure und Galakturonsäure mit Anthron (J. R. Helbert und K. D. Brown) . . . 443
Analyse eines Gemisches der drei isomeren Dichlorbenzole (A. A. Spryskov und Ju. G. Jerykalov; T. van der Linden) . . . 443
Mikronachweis einiger Arylamine auf Grund der Kristallform ihrer mercurierten Verbindungen (I. M. Korenman und A. A. Beljakov) . . . 444
Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Dicarbonylverbindungen und Aromaten (D. F. Meigh) . . . 444
Versuche zur amperometrischen Titration von Benzaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (E. V. Zobov und Ju. S. Ljalikov) . . . 445

Seite

Benzaldehyd, tert.-Butylphenylketon, Isopropylphenylketon und n-Propylphenylketon (R. H. Boyd und A. R. Amell) 445
Farbreaktion von Vanillin mit Aldehyden und Ketonen in alkalischer Lösung (V. E. Levine und M. Taterka) 446

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln (R. D. A. Polhill; D. J. Ferrett, G. W. C. Milner und A. A. Smales) 204
Analyse und Zusammensetzung von Rohkaffee (H. Hadorn und H. Suter; K. Slotta und K. Neisser) 204
Charakterisierung der Weine aus Hybriden (M. Marichal; A. P. Mathers) . . . 205
Farbreaktionen der Polyphenole im Saft von Kernobst und Trauben (H. Rentschler und H. Tanner; P. Balavoine; P. Balavoine und J. Deshusses) . 205
Bestimmung der Trockenmasse in Emulsionslikören (J. Kottász; J. Kottász; E. Feder) 206
Flammenphotometrische Bestimmung von Caesium und Rubidium in Whisky (M. J. Pro, R. A. Nelson und A. P. Mathers) 206
Unterscheidung von Gärungsessig und synthetischem Essig (H. Schanderl und T. Staudenmayer) 206
Bestimmung der Trockensubstanz in Tomatenpaste (S. H. Judd; W. D. Bigelow, H. R. Smith und C. A. Greenleaf) 207
Einfluß von Aminosäuren auf die Zuckerbestimmung (M. Potterat und H. Eschmann; H. Hadorn und T. von Fellenberg; H. Hadorn und K. W. Biefer) 207
Bestimmung von Calciumpropionat im freigeschobenen Roggenbrot (E. Drews). 207
Bestimmung der Stärke (M. Krajčinović und J. Djukić-Jovanović; J. C. Sintner und E. Evers) 208
Durchführung der Rohfaserbestimmung (V. C. Midkiff; V. C. Midkiff) 208
Bestimmung der Jodzahl in Nahrungsfetten (H. Lagoni und E. Samhammer; H. Lagoni und E. Samhammer). Mit 1 Textabbildung 208
Bestimmung unlöslicher Verunreinigungen in Käse durch Filtration (M. G. Yakowitz) 209
Schnellmethode zur Bestimmung des Schalenanteils in Krabbenfleisch (M. Oakley und A. W. Breidenbach) 210
Fettbestimmung in Fleisch und Fleischprodukten nach dem Verfahren von Gerber (M. S. Pohja, S. E. Komulainen und F. P. Niinivaara) 210
Bestimmung von Ascorbinsäure (H. Mohr; M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish; J. A. Owen und B. Iggo) 211
Nachweis von o-Phenylphenol (E. Benk; A. L. le Rosen u. Mitarb.; H. E. Cox) 212
Mikromethode zur Jodbestimmung in diätetischen Lebensmitteln, Vitamin-Mineralstoffpräparaten und Arzneimitteln (D. Menschenfreund) 384
Praktische Hinweise für die Papierchromatographie der Zucker in Lebensmitteln (E. Becker; S. M. Partridge) 385
Bestimmung der reduzierenden Zucker in Wein und Fruchtkonserven (P. Klantschnigg; R. Intonti) 385
Nachweis von künstlichen Farbstoffen in Wein, Likören und alkoholfreien Getränken (J. Deshusses und P. Desbaumes) 386
Trennung und Identifizierung der freien und veresterten Fettsäuren in Weindestillaten (A. Frey und D. Wegener) 386
Nachweis der Verwendung unvergorener Wacholderbeeren bei der Steinhägerherstellung (D. Plöttner) 387
Komplexometrische Bestimmung des Calciumgehaltes von Milch (C. W. Raadsveld) 387
Hydroxamatmethode zur Charakterisierung von Milchfett (R. Bassette und M. Keeney) 388
Gehalt des Butterfettes an gesättigten Fettsäuren (J. Stadhouders und H. Mulder; J. Stadhouders, H. Mulder und A. G. van Capelleveen; J. Boldingh;

Seite

J. H. van de Kamer, N. A. Pikaar, A. Bolssens-Frankena, C. Couvée-Ploeg und L. van Ginkel) 388
Elektrophorese der Pigmente der roten Beete (G. Linstedt; S. Aronoff und E. M. Aronoff; J. Porath) 389
Kennzeichnung von Gemüsepektinen (E. Lehmann und U. Nieschalk) 389
Vitamine (S. R. Ames und Ph. L. Harris; K. Guggenheim und W. Koch; H. Lagoni und A. Wortmann; H. Lagoni und A. Wortmann; C. Stainier und Ch. Lapière; L. Bessot; T. Canbäck und Lindholm; R. Crockaert; A. Mueller und S. H. Fox; A. Menger; Analytical Methods Committee; K. Scharrer und R. Preissner; H. Marx; K. Scharrer und R. Preissner; P. Fasella und C. Baglioni; S. R. Mohanty, K. R. K. Rao und L. V. Kannan; K. J. Hayden; H. Tauber; E. Becker und H. Hoppe; W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt; D. H. Laughland und W. E. J. Phillips; W. Feldheim; A. Emmerie und Ch. Engel; M. Furter und R. E. Meyer; Kjölhede) 389

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (F. E. Littmann und C. W. Marynowski; J. L. Edgar und F. A. Paneth; I. B. Kogan; J. E. McCarley, R. S. Saltzman und R. H. Osborn; F. E. Littman und J. Q. Denton) 44
Bestimmung von Quarz in atembaren Stäuben (G. Nagelschmidt) 46
Spektrale Bestimmung des Stickstoffs im Argon (V. I. Dianov-Klokov) 46
Bestimmung von H_2S und SO_2 nebeneinander in Gasen (H. A. C. van Straten; H. A. C. van Straten und F. van de Craats) 46
Apparatur zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Verbrennungsgasen (A. W. Fletcher; A. W. Fletcher). Mit 1 Textabbildung 47
Wasseruntersuchung (J. Murphy und J. P. Riley; J. B. Mullin und J. P. Riley; E. L. Molt und T. L. Hien; R. Červenka und M. Korbová; E. S. Buckley, J. G. Gibson und T. R. Bortolotti; E. Kőrös; A. B. Davankov und V. M. Laufer; J. D. Burton und J. P. Riley; J. D. Burton und J. P. Riley; E. L. Molt; M. Taras; E. L. Molt; P. Blanc, P. Bertrand und Liandier; Joint A.B.C.M.-S.A.C.-Committee; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper) 47
Spektralanalytische Bestimmung kleiner Einschlüsse in Gesteinen mittels Hochfrequenzanregung (A. Maucher und S. Auerhammer) 51
Flammenphotometrische Lithiumbestimmung (D. N. Ivanov und B. Ja. Kaplan; D. N. Ivanov) 51
Spektrographische Bestimmung von Rb und Sr im Glimmer (J. M. López de Azcona) 51
Spektralanalyse des Quecksilbers in Gesteinen (M. L. Šilling) 52
Polarographische Bleibestimmung in zinnhaltigen Erzen (K. S. Pachomova und L. P. Volkova) 52
Analyse bleihaltiger Substanzen (R. Collee) 53
Spektrophotometrische Thoriumbestimmung mit Thoron (F. S. Grimaldi und M. H. Fletcher) 53
Gemeinsame Bestimmung von Niob, Tantal und Titan in Mineralien nach dem Tanninverfahren (M. S. Das, Ch. Venkateswarlu und V. T. Athavale) . . . 54
Molybdän- und Wolframbestimmung nach dem Dithiolverfahren (K. Scharrer und W. Eberhardt; W. Eberhardt; G. B. Jones; L. J. Clark und J. H. Axley; Sh. H. Allen und M. B. Hamilton; P. G. Jeffery; Sh. H. Allen und M. B. Hamilton) 54
Bestimmung kleinster Uranmengen in Gesteinen und natürlichen Wässern (F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak und A. Thiard; J. Korkisch, A. Thiard und F. Hecht; F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak und A. Thiard) 56
Bestimmung von Spurenelementen auf spektrochemischem Wege in Böden (K. Scharrer und G. K. Judel; A. Stetter und E. Exler) 58
Flammenphotometrische Bestimmung des Bariums (D. Schroeder) 58
Schnellbestimmung von Stickstoff, Phosphor und Kalium in den Komposthaufen für die Champignonzucht (J. Solari) 59

Seite

Analyse von Silicaten (A. Herman und O. Sedláčková) 59
Bestimmung des Quarzgehaltes von keramischen Erden des kaolinitischen Typs (E. Kanclíř) 60
Schlacken (S. Ikeda; G. W. Standen und C. B. Tennant) 60
Thermogravimetrische Bestimmung von freiem Calciumhydroxyd in Puzzolan- und Hochofenzementen (R. Sersale und L. Calarese; B. Franke) 61
Chlorbestimmung im Beton (L. M. Kulberg und L. D. Borzova) 61
Amperometrische Titanbestimmung in Ton, Schamotte und Ferrotitan (Ju. I. Usatenko und G. E. Beklešova; Ju. I. Usatenko, G. E. Beklešova, E. I. Grenberg, M. Ja. Genis und E. E. Karpuša) 62
Bestimmung von Erdalkalien in Glas (M. W. Lerner und W. Riemann III; M. W. Lerner und W. Riemann III) 62
Bestimmung von Calcium im flußmittelbehandelten Agglomerat (A. N. Tkačenko und R. A. Geller) 63
Spektralanalyse von Siliciumcarbid (F. Rost) 63
Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Braunstein (M. J. Katz, R. C. Clarke und W. F. Nye) 63
Spektralanalyse von Magnesit und der angeschweißten Schmelze am Boden der Martinöfen (N. V. Kandler, A. V. Mitrošina und I. L. Šmulenson) . . . 63
Spektrochemische Bestimmung von Silicium und Blei im Aluminiumoxydpulver (O. P. Malkova und N. K. Rudnevski) 64
Bestimmungsmethode von Tantal in handelsüblichem Nioboxyd mit einem Fluorescenz-Röntgenspektrometer (W. J. Campbell und H. F. Carl) 64
Photometrische Methode zur Bestimmung von Wasser in Äthanol (J. de Oliveira Meditsch) 142
Analyse der gebräuchlichen chlorierten Lösungsmittel mittels UR-Absorption (A. Berton) 142
Analyse technischer Monoglyceride mit Perjodat (L. Hartman) 143
Bestimmung der Linol- und Linolensäure in Sojabohnenöl (F. L. Collins und V. E. Sedgwick) 143
Untersuchung von styrolierten Ölsäuren (E. G. Bobalek, J. R. Bradford, F. Leutner und R. Akiyama; F. Armitage und S. Kut) 144
Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen (M. Dermelj und L. Strauch; W. Lange und W. Winzen) 144
Verwendung von Bromwasser bei der Bestimmung von Schwefel in Kohle durch die Eschka-Methode (A. Eschka; F. C. Marrison und R. A. Mott) . . 144
Verwendung von 4-Amino-4'-chlordiphenylhydrochlorid zur Bestimmung von Schwefel in Kohlen (H. C. Wilkinson; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; R. Belcher, A. J. Nutten, E. Parry und W. I. Stephen) . . . 144
Bestimmung des Teergehaltes im Schwelkoks und in Braunkohlenbriketts (R. Herrmann und F. Obendorf; F. Fischer und H. Schrader) 145
Beiträge zur analytischen Bestimmung des Staub- und Aschegehalts von Braunkohlenschwelteer (W. Greber und O. Glienke) 145
Abtrennung saurer oder basischer Anteile in Steinkohlenteer und Pech (J. D. Brooks) 146
Quantitative Analyse der Xylidinfraktion von Kohlenteeren (S. Tanaka, H. Arakawa und K. Yoshimura) 146
Bestimmung von Verdampfungsverlusten bei Petroleumprodukten (J. Holowchak und E. L. Baldeschwieler) 146
Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin (A. Ferro und C. P. Galotto) 147
Nachweis und quantitative Bestimmung von höher siedenden Anteilen in Flugzeugbenzin (J. A. Krynitsky und W. D. Garrett) 147
Schädlingsbekämpfungsmittel (V. Šedivec; M. Nakazima u. Mitarb.; R. Riemschneider, R. Claus und H. Schneider; V. Šedivec; G. C. Ashton und A. P. Brown; G. C. Ashton; G. C. Ashton und J. P. R. Tootill; D. P. Johnson; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; D. J. Marsh und E. Neale) 148
Photometrische Bestimmungsmethode für Furacin und Furoxon in Futtermitteln (J. A. Buzard, V. R. Ells und M. F. Paul) 151

Seite

Bestimmung von Hydroxyalkylgruppen in Glykol-Stärke-Äthern (H. J. Lortz; P. W. Morgan) . . . 152
Bestimmung der Dialdehydgruppen von perjodatoxydierter Maisstärke (J. C. Rankin und C. L. Mehltretter; B. T. Hofreiter, B. H. Alexander und I. A. Wolff; B. Lindberg und O. Theander) . . . 152
Bestimmung der Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose (U. Ströle; E. K. Gladding und C. B. Purves; B. Meesook und C. B. Purves; B. Lindberg und A. Misiorny; B. Lindberg und O. Theander). Mit 2 Textabbildungen . . 153
Bestimmung von Triacetin in Nitroglycerin-Nitrocellulosepulver (J. O. Watts und H. Stalcup) . . . 154
Magnesiumbestimmung in der Asche von rauchlosem Schießpulver (J. Vřešťál, J. Havíř und A. Jílek; P. J. Hol und G. H. Leferink; K.-H. Kimbel; G. Brunisholz, M. Genton und E. Plattner; J. Navarro) . . . 154
Analyse von Gemischen aus oberflächenaktiven quaternären Ammoniumsalzen und Polyäthylenoxydverbindungen (A. Barber, C. C. T. Chinnick und P. A. Lincoln; T. Barr, J. Oliver und W. V. Stubbings; J. Oliver und C. Preston) . . . 155
Verwendung ionischer Farbstoffe zur Analyse ionischer oberflächenaktiver Verbindungen (P. Mukerjee) . . . 155
Ermittelung der initialen Polymerisationsgeschwindigkeit von Vinylverbindungen (C. H. Bamford, A. D. Jenkins und R. Johnston) . . . 156
Colorimetrische Bestimmung von monomerem Vinylacetat im Polyvinylacetat (Y. Takayama) . . . 156
Mono- und Polymethylmethacrylat (Y. Takayama; R. J. Lacoste, I. Rosenthal und C. H. Schmittinger; Y. Takayama und K. Doi) . . . 156
Erkennung der Säurekomponenten von Weichmachern und Lackrohstoffen (K. Thinius und E. Schröder) . . . 157
Erkennung der Natur von Weichmachern (K. Thinius und E. Möbius; Friend) 157
Bestimmung von 2,2-bis-p-Hydroxyphenylpropan (V. Ulbrich) . . . 158
Bestimmung von Epoxyharzen vom Bisphenoltyp (M. H. Swann und G. G. Esposito) . . . 158
Rasche Bestimmung von Formaldehyd (Gy. Almássy und E. Zichy; R. J. Collins und P. J. Hanzlik) . . . 158
UR-Bestimmung von Hexamethylentetramin (S. Tanaka, Y. Miyamoto und N. Yoshimi) . . . 159
Bestimmung des Tetramethylthiuramdisulfids (A. V. Kalačeva) . . . 159
Elektronenmikroskopische Prüfung von Öllackfilmen (H. P. Kaufmann und E. Gulinsky) . . . 159
Bestimmung des Harzgehaltes von knitterfest ausgerüsteten Geweben (G. Monte) . . . 159
Wasserbestimmung im Fleisch von Baumwollsamen (C. K. Hancock und R. L. Burdick; C. K. Hancock und Ch. M. Hudgins jr.) . . . 160
Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Zigaretten (J. Kirschner und E. Coduro; R. Wahl und O. Heil; R. Wieske) . . . 160
Schnell und genau durchführbare Verfahren der Nichteisenmetallanalyse (G. Böltz, H. Wiedmann und W. Kurella) . . . 212
Zinkbestimmung in Kupferlegierungen (B. Chew und G. Lindley; J. R. Bishop und H. Liebmann) . . . 213
Analyse von Kupferlegierungen und Stählen (G. C. Barker und I. L. Jenkins; D. J. Ferrett und G. W. C. Milner; D. J. Ferrett und G. W. C. Milner) . . . 214
Spektrochemische Bestimmung der Beimengungen in binären Messinglegierungen (L. N. Filimonov und A. I. Essen) . . . 215
Spektralanalyse bleihaltiger Messinge (Ja. P. Belkevič) . . . 216
Bestimmung von Beryllium in Legierungen (V. G. Gorjušina und T. A. Arčakova; R. Airoldi) . . . 216
Photometrische Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Zink und seinen Legierungen (H. Pohl) . . . 216
Kohlenstoffgehalt von Zink und Zinklegierungen (J. Fischer und W. Schmidt; J. Fischer und W. Schmidt) . . . 217

Seite

Bestimmung von Cadmium in Rohzink und Woodscher Legierung (W. D. Nordling; J. L. Walter und H. Freiser) 218
Flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen (S. Ikeda) 218
Halbquantitative spektrochemische Siliciumanalyse (P. H. Keck, A. L. MacDonald und J. W. Mellichamp) 219
Photometrische Antimonbestimmung mit Rhodamin B in Zinn und Zinn-Bleilötmassen (W. C. Coppins und J. W. Price) 219
Sauerstoffbestimmung in Titan, Zirkonium und Molybdän (R. S. McDonald, J. E. Fagel jr. und E. W. Balis; J. K. Stanley, J. v. Hoene und G. Wiener; W. H. Smith) 220
Titan und Titanlegierungen (H. Gotô, S. Suzuki und A. Ônuma; M. Codell und G. Norwitz; R. B. Nunemaker und S. A. Shrader; J. Fischer und W. Schmidt; J. Fischer und W. Schmidt; Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina; Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina) 221
Analyse niederwertiger Titanverbindungen (H. Gotô und S. Takeyama) 223
Photometrische Zirkoniumbestimmung mit Alizarin S in Thorium (L. Silverman und D. W. Hawley) 224
Bestimmung geringer Wismutmengen im Antimonblei (A. S. Andrejev und N. P. Korev) 225
Photometrische Kupferbestimmung in Molybdän und Molybdänverbindungen (J. Madera; R. A. Dunleavy, S. E. Wiberley und J. H. Harley) 225
Colorimetrische Bestimmung von Molybdän in metallischem Wolfram und in Wolframverbindungen (E. M. Goldstein; G. H. Ayres und B. L. Tuffly) . . 226
Spektrographische Bestimmung von Zirkonium und Niob in Uran (J. A. Goleb) 227
Spektralanalyse von Nickel (I. N. Vituškina und V. L. Ginzburg) 227
UV-spektrophotometrische Bestimmung von Kupferspuren in metallischem Nickel und dessen Verbindungen (K. P. Stoliarov und F. B. Agrest) 228
Spektralphotometrische Bestimmung des sich auf der Oberfläche von Nickelmetall durch Oxydation ausbildenden Nickeloxydfilmes (B. D. Brummet und R. M. Hollweg) 228
Bestimmung von Spuren Blei, Wismut, Zinn und Cadmium in Nickellegierungen (Z. S. Muchina, A. A. Tichonova und I. A. Žemčužnaja) 228
Komplexometrische Bestimmung kleiner Mengen Nickel und Kupfer in Kobalt und seinen Salzen (F. Vydra und R. Přibil; E. M. Goldstein; R. Přibil) 229
Spektrographische Bestimmung von Rhodium in Platin-Rhodiumlegierungen (Á. Bardócz und F. Varsányi; Á. Bardócz und F. Varsányi) 230
Eisen, Stahl (C. Elliott und J. W. Robinson; C. Elliott und J. W. Robinson; H. Krempl und F. Bertram; R. M. Cook und G. E. Speight; T. D. Yensen; M. Yana, H. Mochizuki, R. Kajiyama und Y. Koyama; L. Pennec, A. Mutte und M. Monnier; G. H. Ayres und B. L. Tuffly; L. J. Wrangell, E. C. Bernam, D. F. Kuemmel und O. Perkins; M. Kapron und P. L. Hehman; W. R. Nall und R. Scholey; P. R. Monk; H. Weisz; F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und M. C. Asunción-Omarrementería). Mit 2 Textabbildungen 230
Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän (K. Saito) 237
Analyse von Vanadiumcarbiden (M. A. Gurević, B. F. Ormont und M. S. Nachimovskaja; V. I. Smirnova und B. F. Ormont) 237
Bestimmung des Zinkoxyds im Zinkweiß und im Methanolkatalysator (Ju. I. Belavskaja) 237
Bestimmung von metallischem Eisen in Katalysatoren, die Eisen(II) und Eisen(III) enthalten (Y. Murata und S. Kasaoka) 238
Bestimmung von Spuren Kupfer (J. Valcha; V. Šedivec und V. Vašák) 238
Photometrische Bestimmung kleiner Vanadiumgehalte in Solen und in Kochsalz (S. Hirano, H. Murayama und M. Kitahara) 238
Mikroanalytische Bestimmung geringster Beimengungen von Chloriden und Bromiden in Selen (F. A. Pohl) 239
Bestimmung von Fluorid in elektrolytischen Verchromungsbädern (J. P. Branciaroli und J. G. Coleman) 239

Seite
Schnellkontrolle des Prozesses der Kalkmilchchlorierung (M. T. Berkovič) . . . 240
Gesamtzinkbestimmung in Farbpigmentgemischen (M. H. Swann und M. L. Adams) . . . 240
Literatur (Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker; Chemikerausschüsse der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; W. Horwitz, H. J. Fisher, A. H. Roberson und H. Reynolds) . . . 446
Atmosphärische Luft (A. Brukl und L. Balcarczyk; E. A. Peregud und B. S. Bojkina; J. Janok und R. Kemka; P. A. Giang und S. A. Hall) . . . 448
Bestimmung von 0,1—10 ppm Wasserstoff in inerten Gasen (L. Silverman und W. Bradshaw; M. Pesez; L. Silverman und W. Bradshaw) . . . 449
Analyse nitrosehaltiger Gase (K. Peters und H. Straschil) . . . 449
Bestimmung von Sauerstoff in einigen Gasen (L. Silverman und W. Bradshaw; L. J. Brady) . . . 450
Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Acetylen (I. I. Striževskij und V. P. Zajceva; E. L. Racicot) . . . 451
Wasseranalyse (I. G. Popov; L. Winsberg; Y. Mashiko und Y. Kanroji; H. F. J. Scrase; E. Hluchán und J. Mayer; W. F. Loomis; J. E. Houlihan und P. E. L. Farina; W. L. Kehl und R. G. Russell; M. G. Lubjanskaja; L. M. Kulberg und L. D. Borzova; A. Milun und F. Moyer; J. Ganczarczyk; I. N. Plaksin, N. A. Suvorovskaja und A. M. Okolovitsch; Ju. Ju. Lurje und S. V. Nikolajeva). Mit 1 Textabbildung . . . 451
Spektralanalyse von Kathodenkupfer auf metallische Beimengungen (V. L. Ginzburg, I. N. Gramenickij und D. M. Livšic) . . . 457
Colorimetrische Bestimmung von Spuren Phosphor und Arsen in Kupfermetall (S. Yokosuka) . . . 457
Spektralphotometrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin R in Kupferlegierungen (Ch. Dozinel) . . . 457
Bestimmung kleinster Mengen Kupfer in Metallen und Legierungen (M. Bobtelsky und J. Blum) . . . 458
Bestimmung von Kohlenstoff in Titan und Titanlegierungen durch Verbrennung (M. Codell, G. Norwitz und E. F. Schneider) . . . 458
Bestimmung von Spurenelementen in Titan durch Aktivierungsanalyse (W. A. Brooksbank jr., G. W. Leddicotte und S. A. Reynolds) . . . 459
Spektralanalyse des Titans und seiner Legierungen auf Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (N. S. Sventickij, K. A. Suchenko, P. P. Galonov, O. B. Fal'kova, M. S. Alpatov und K. I. Taganov) . . . 459
Photometrische Chloridbestimmung in metallischem Titan (I. Iwasaki, T. Tashiro und T. Ozawa) . . . 460
Bestimmung des Wasserstoffs in Zirkonium (A. N. Zajdel' und K. I. Petrov) . . 460
Zirkoniumbestimmung in Legierungen nach dem radiometrischen Titrationsverfahren (I. P. Alimarin und I. M. Gibalo) . . . 460
Spektrographische Bestimmung von Hafnium in Zirkonium mittels des Gleichstromdauerbogens (R. K. Dhumwad und M. D. Karkhanavala) . . . 461
Aktivierungsanalyse von Arsen in Wolfram (J. A. James und D. H. Richards) . 461
Bestimmung geringster Mengen Wasserstoff in Uran, Legierungen oder organischen Substanzen (B. D. Holt) . . . 462
Direkte Bestimmung von Uran und Gallium nebeneinander in Uran-Galliumlegierungen (G. W. C. Milner; G. W. C. Milner und J. W. Edwards) . . . 462

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Anwendung der UR-Spektroskopie im Gebiet von 2—16 μ zur Analyse von Medikamenten (L. Domange und B. Salvesen; B. Salvesen, L. Domange und J. Guy) . . . 65
Nachweis von elementarem Schwefel in homöopathischen Schwefelverreibungen (W. Schneider) . . . 65
Gewichtsanalytische Bestimmung von Chlorpromazin (J. Blažek und Z. Stejskal) 65
Photometrische Bestimmung von α- und β-Glucochloralose (A. Borovanský und A. Sekera; A. Sekera und J. Stráník; K. Fujiwara) . . . 65

Seite

UR-Bestimmung von β-Glucochloralose neben α-Glucochloralose (L. Kuča, A. Borovanský und A. Sekera) 66
Nachweis von β-Phenyl-isopropylamin (Simpamin) (G. Cavicchi; G. Cavicchi-Sandri) 66
Oscillopolarographische Bestimmung von Mezcalin (D. Kaláb) 66
Polarographische Citralbestimmung (J. Holubek) 67
Analyse von Phenobarbital in pharmazeutischen Präparaten (J. I. Bodin; H. Budde) 67
Potentiometrische Titration von Veronal oder Medinal (Ja. M. Perelman; Ja. M. Perelman) 68
Bestimmung von Chloramphenicol (M. Nagawa und H. Shindo; A. Brunzell) . . 68
Polarographische Bestimmung von wirksamen Azoverbindungen in Heilsalben (G. Dušinský und Z. Gruntová) 69
Papierionophorese und Papierchromatographie verschiedener Analgetica (G. Wagner) 69
Bestimmung von 3-(1′-Phenylpropyl)-4-oxycumarin (Marcoumar) (J. Bednář). 70
Potentiometrische Titration von 1,8-Dihydroxyanthrachinon, 1,8-Dihydroxy-3-methylanthrachinon und 1,8-Dihydroxy-3-methylanthron (A. Anastasi, U. Gallo und E. Mecarelli; J. S. Fritz und N. M. Lisicki) 70
Azotometrische Bestimmung von Riboflavin (M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue) 71
Fluorimetrische Bestimmung von Thiamin und Riboflavin in Mischungen (W. E. Ohnesorge und L. B. Rogers; J. W. Collat und L. B. Rogers) 71
Bestimmung von 5-Sulfanilylamino-3,4-dimethylisoxazol (J. Blažek und Z. Stejskal) 71
Mikrochemische und mikrophysikalische Prüfungsmöglichkeiten an medizinisch wichtigen Pyridinderivaten (F. Lüdy-Tenger) 72
Quantitative Analyse der als Antimalariamittel benutzten Chinolinderivate Chlorochin, Pentachin, Isopentachin, Plasmochin und Rhodochin (A. Heyndrickx und R. Boven) 72
Bestimmung von 6-Mercaptopurin (J. Blažek und Z. Stejskal) 73
Trennung von Coffein, Aspirin und Phenacetin durch Papierelektrophorese (M. Vietti-Michelina) 73
Elektrophoretische und polarographische Untersuchungen zur chemischen Prüfung verschiedener ACTH-Präparate (H. C. Gabsch und M. Büchner; W. Grassmann und K. Hannig) 74
Azotometrische Bestimmung von Penicillin (M. Nagawa und H. Shindo) . . . 74
Bestimmung der Antibiotica Chlortetracyclin (Aureomycin) und Tetracyclin (F. S. Chiccarelli, P. van Gieson und M. H. Woolford jr.) 74
Titration von Säuren in wasserfreiem Pyridin (J. Vacek und J. Kráčmar) . . . 308
Quantitative Bestimmung des Calciumcarbonats in Schwefelsalben (M. Šaršúnová) 308
Mikrobestimmung von Cyanid im Bittermandelwasser (J. Doležal, V. Šimon und J. Zýka; T. Mukoyama) 309
Analyse von Veratrin (K. Macek, S. Vaněček, V. Pelcová und Z. J. Vejdělek; K. Macek, S. Vaněček und Z. J. Vejdělek) 309
Prüfung der Glykolester der Stearinsäure (P. Vélon) 310
Polarographische Bestimmung von Bromural und Adalin einzeln und nebeneinander (V. Volková) 310
Bestimmung von Bromcholin (G. Dušinský) 311
Untersuchungen über Nachweis und Abbau von Thiobarbituraten (W. Dietz) . 311
Polarographische Bestimmung von Thiobarbitursäurederivaten und 4-Methyl-2-thiouracil (O. Manoušek und P. Zuman; H. Wojahn u. Mitarb.) 311
Bestimmung von Arbutin in Drogen (P. Horák) 312
Polarographische Bestimmung von Methylaminoacetobrenzcatechin (Adrenalon, Stypnon) (G. Dušinský) 312
Bestimmung von Nemural Hoechst (J. Blažek) 312
Bestimmung von Sulfonamiden (D. Rybář und V. Skřivan) 313

Seite

Identifizierung und Differenzierung der kristallinen Hauptbestandteile von Ammi Visnaga (A. A. A. Rahman und A. A. Kassem) 313
Polarometrische Bestimmung einiger Phenthiazinderivate (J. Blažek; J. Blažek und Z. Stejskal) 313
Polarographische Bestimmung von Santonin, Atophan und Bromural unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel (G. Dušinský und Z. Gruntová; G. Dušinský und Z. Gruntová) 313
Quantitative Extraktion der herzwirksamen Glykoside und Aglykone aus getrockneten Digitalisblättern (K. B. Jensen) 314
Bestimmung von Coffein neben Amidopyrin und Alkaloiden (Z. Gruntová; Z. Gruntová) 315
Colorimetrische Bestimmung von p-Hydroxyphenylmethylaminopropanol (M. Voldan) 315
Polarographische Bestimmung einiger Ester der Nicotinsäure (J. Volke; B. Kakáč und Z. J. Vejdělek) 315
Alkaloide (A. A. A. Rahman und A. A. Kassem; A. A. A. Rahman; H. Häussermann; A. Resplandy; H. Thies und F. W. Reuther; A. A. A. Rahman und A. A. Kassem; A. A. A. Rahman; M. Pöhm; R. Paris und R. Stauber; J. W. Strong und F. A. Maurina; J. Tuzson und G. Vastagh; Nation. Formulary Committee; C. Mathis) 316
Nachweis und quantitative Bestimmung von β-Dimethylamino-äthyl-benzhydryläther-hydrochlorid (G. Eijkel, R. Hofstra und W. T. Nauta; R. Molle; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 318

4. Analyse von biologischem Material

Analyse der Gewebsschnitten (J. Lindner) 75
Colorimetrische Bestimmung von Heptulosen in Blut, Serum, Erythrocyten und Gewebehomogenaten (J. Šonka und M. Kuchářová; R. Klevstrand und A. Nordal; A. Bevenue und K. T. Williams) 75
Polarographische Bestimmung von Pyrazinamid neben Isoniazid in Blutserum oder Plasma (G. R. Svoboda; A. Frisque, V. W. Meloche und I. Shain) . . 75
Farbtest für Blut und Zucker im Harn (E. Sawicki; J. Kamlet) 76
Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin, Noradrenalin und Oxytyramin im Harn (H. Weil-Malherbe; A. Lund; U. S. von Euler und I. Floding) . . 76
Papierchromatographie von Steroidgemischen (G. W. Oertel). Mit 1 Textabbildung 77
Farbreaktion auf 17-Hydroxycorticoide und verwandte Verbindungen (P. R. Steyermark und W. J. Nowaczinski; W. J. Nowaczinski und P. R. Steyermark) 77
UV-spektrophotometrische Mikromethode zur Bestimmung von Aminosäuren und Peptiden (J. R. Spies; J. R. Spies und D. C. Chambers; A. Cherkin, H. Wolkowitz und M. S. Dunn) 78
Funktion und Bestimmung der SH-Gruppen in Proteinen (K. Heide; R. Benesch und R. E. Benesch; S. Rosenberg, J. C. Perrone und P. L. Kirk; N. Weissmann, E. B. Schoenbach und E. B. Armistead) 78
Photometrische Bestimmungsmethode von Histamin (J. Baraud und L. Genevois) 78
Bestimmung von Kohlenhydrat- und Protein-Komponente der Präzipitate von Polysaccharidsystemen (E. Mikulaszek) 78
Bestimmung von Triosephosphatisomerase (W. S. Beck; W. S. Beck und W. N. Valentine; O. Meyerhof und K. Lohmann) 79
Bestimmung der Aktivität von Cholinesterase (D. W. Einsel jr., H. J. Trurnit, S. D. Silver und E. C. Steiner; J. Epstein, H. A. Sober und S. D. Silver) . 79
Papierchromatographische Erfassung einiger wichtiger Barbitursäurederivate im Urin (R. Seifert) 319
Papierelektrophorese von Eiweißextrakten (L. Strauch und K. Andreč; H. J. McDonald; Z. Pučar; K. Andreč und L. Strauch) 319
Bestimmung von Glykogen in Geweben (T. R. Niederland, J. Gvozdják und M. Triznová; E. G. Boettiger; D. L. Morris; C. A. Good, H. Kramer und M. Somogyi) 320

Seite

Bestimmung von Vitamin E in Blut (P. P. Nair und N. G. Magar) 320
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Blutserum (F. L. Humoller, J. R. Walsh und M. F. Wharton) 395
Bestimmung von Blei in menschlichen Geweben und Ausscheidungen (S. L. Tompsett; S. L. Tompsett und A. B. Anderson) 395
Eisenbestimmung im Serum (G. R. Kingsley und G. Getchell; R. E. Peterson) 396
Spektrophotometrische Alkoholbestimmung im Blut (D. Monnier und M. Fasel) 397
Bestimmung von Procain in Körperflüssigkeiten und Geweben (K. Soehring, H.-H. Frey und C. H. Schulz; K. Soehring und M. Pape; J. Kimmig) . . 397
Kreatininbestimmung im Blut und Harn (F. Kayser und A. Molitor; J. Owen u. Mitarb.) 398
Mikrobestimmung von Plasmafibrinogen (H. D. Wycoff) 398
Bestimmung sehr kleiner Mengen Progesteron im menschlichen Plasma (K. Hinsberg, H. Pelzer und A. Seuken; H. Reich, K. F. Crane und S. J. Sanfilippo; J. Zander und H. Simmer) 398
Tüpfelprobe mit Kupfersulfat auf Carboxyhämoglobin (G. A. Stepanskij) . . 399
Papierelektrophorese von konjugierten Steroiden (K. Andreč und L. Strauch) 399
Identifizierung von Cholinestern in biologischem Material (D. Henschler; K.-B. Augustinsson und M. Grahn; G. Malyoth und H. W. Stein; V. P. Whittacker und S. Wijesundera; S. Hestrin) 400
Bestimmung von Phosphokreatin und anderen phosphorylierten Stoffwechselzwischenprodukten (L. G. Abood) 400
Literatur (F. Fischler und F. Schlemmer) 463
Colorimetrische Bestimmung von Zucker in Urin (F. Moya und J. Dewar) . . 463
Colorimetrische Bestimmung von Glucose in Blut (N. Wahba, S. Hanna und M. M. El-Sadr) 463
Erfahrungen mit der Fluorescenzbestimmung der Porphyrine im Harn (G. F. Okeanova) 464
Klinischer Nachweis von Suchtmitteln im Harn von Patienten auf papierchromatographischem Wege (H. Jatzkewitz und U. Lenz; H. Jatzkewitz; A. S. Curry und H. Powell) 464
Druckfehlerberichtigung 80
Namen- und Sachverzeichnis 465

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part III*

Estimation of Palladium

By

ANIL KUMAR MAJUMDAR and MADAN MOHAN CHAKRABARTTY

With 1 figure in the text

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

In previous communications[3,4] it was shown that the reagent Bismuthiol II could be used for the colorimetric and gravimetric estimation of bismuth and that bismuth could be separated from a large number of interfering ions under varying acidity and p_H conditions.

With palladium the said reagent is found to form an insoluble red coloured complex, which is stable in presence of acids, ammonia, alkali, tartrate, citrate, and versene and maintains its composition over a wide range of temperature. The object of the present investigation is to study the composition of the palladium complex, its stability, sensitivity of the reaction and the conditions under which palladium can be completely precipitated and separated from other ions.

With the potassium salt of the reagent palladium can be detected to a limiting concentration of 0.01 μg per ml and precipitated to a limiting concentration of 0.3 μg per ml. The red coloured complex is of the composition $Pd(C_8H_5N_2S_3)_2$, when dried in air and is stable even when heated up to a temperature of 250° C. Because of the high stability of the complex it has been found possible to estimate palladium in presence of Fe^{2+}, Al, Cr, Th, Ce^{3+}, Zr, UO_2^{2+}, Ti, Be, Mn, Co, Ni, Mg, rare earths, alkalis, alkaline earths, PO_4^{3-}, and AsO_4^{3-} from a 0.1 N hydrochloric acid solution. With tartrate or citrate as the masking agent, at a p_H between 1.5 and 2.85, it can be determined in presence of Ce^{4+}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2} and AsO_4^{3-} and at a p_H between 6.2 and 8 from As^{3+}, Zn, Bi^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Fe^{3+} and all the other ions referred to above except Ce^{4+}. Complexone III, di-sodium salt of EDTA, at p_H 4.75 to 8.2 helps in the estimation and separation of palladium from Tl^{+}, Cu^{2+}, Cd, Pb, Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Mn, Co, Ni, Zn, Be, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Al, Cr, Th, Zr, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Mg, alkalis, alkaline earths, rare earths, MoO_4^{2-}, VO_3^{-}, WO_4^{2}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3} and CrO_4^{2}. Ag^{+}, Hg^{2+} and Pb can be kept in solution by complexing with potassium iodide and palladium can be precipitated in their presence

* Part II see Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957).

at a p_H 6 to 8. Ag^+ along with Tl^+ may also be precipitated in an acetate buffer from a cyanide solution, while palladium is determined in their filtrate after the removal of cyanide. The separation of palladium from platinum metals has also been achieved and the method will be discussed in a later paper.

Precipitation of palladium at higher p_H regions necessitates the presence of ammonium salts, nitrate or chloride, for quick coagulation of the precipitate. In case of mineral acids, the maximum acidity that can be tolerated for the complete precipitation of palladium is 0.3 N in nitric acid, 0.5 N in hydrochloric acid and 1 N in sulphuric acid. At these acidities the reagent should not be present much in excess as the higher acidity decomposes the excess reagent.

Sn^{2+} and CN^- interfere. Interference of cyanide and tin(II) may be avoided by decomposing the cyanide with a mineral acid and by the oxidation of stannous to the stannic state before the precipitation of palladium. Fluoride, chloride, bromide, iodide, nitrate and sulphate do not interfere.

The reagent thus provides a method for the estimation of palladium from highly acid to highly alkaline solution and helps in its separation from practically all ions.

Experimental

Reagents and Apparatus. A 0.5% aqueous solution of the K-salt of the reagent was used. The standard solution of palladium was prepared from Johnson and Matthey specpure palladium chloride. The palladium content of the diluted solution was determined by dimethyl glyoxime[2]. The standard solution of other ions were prepared from reagent grade chemicals and their strengths were determined by the classical methods. Solution of rare earths (R_2O_3) was the same as reported earlier[4].

p_H measurements were made with a bench model p_H meter.

Coloration and Precipitation Limits

Solutions of palladium with varying concentrations (1 mg—10^{-4} mg) of palladium per ml were prepared and their coloration and precipitation limits were determined according to the method suggested by Feigl[1] and found the coloration limit to be 0.01 μg palladium per ml and the precipitation limit to be 0.3 μg palladium per ml.

Composition of the Palladium Complex

Moderate excess of reagent was added to a neutral solution of palladium containing about 2 g ammonium chloride and heated to coagulate the precipitate. It was then filtered, washed with hot water and dried in air. A portion of the air dried compound was slowly heated in a Chevenard's thermo-balance and found it to be stable up to about 250° C (see thermolysis curve, Fig. 1).

A weighed quantity of the palladium salt dried at 110° C was decomposed with a mixture of concentrated nitric and perchloric acids and palladium was determined

by the dimethyl glyoxime method. For sulphur, the dried compound was fused with a mixture of sodium peroxide and sodium carbonate, cooled, boiled with water to decompose excess peroxide, repeatedly evaporated to dryness with hydrochloric acid to remove silica, filtered and the sulphur from the solution was determined as barium sulphate.

Thus the palladium complex was found to be of the composition $Pd(C_8H_5N_2S_3)_2$ (% Pd calc. 19.145; found 19.195; % S calc. 34.4; found 34.30).

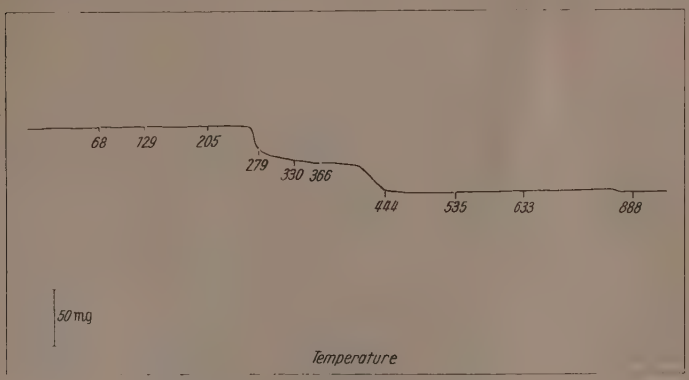


Fig. 1. Thermolysis curve of palladium complex

Procedure

Estimation of palladium in acid solution

The solution was acidified with nitric, hydrochloric or sulphuric acid and diluted to 250 ml. The acidity of the solution was adjusted to a maximum of 0.3 N in nitric, 0.5 N in hydrochloric or 1 N in sulphuric acid and the reagent solution was slowly added with stirring till there was no further precipitation. The mixture was allowed to settle, filtered through a weighed porcelain gooch or sintered glass crucible, washed with hot water, dried at 105—110° C and weighed (see Table 1).

Table 1

Pd taken mg	Hydrochloric acid	Nitric acid	Sulphuric acid	Wt. of ppt. mg	Pd found mg
24.58	0.1 N	—	—	128.8	24.64
8.20	0.5 N	—	—	43.0	8.23
8.20	1.0 N	—	—	43.6	8.36
8.20	—	—	0.1 N	42.6	8.16
8.20	—	—	1.0 N	43.0	8.23
8.20	—	0.2 N	—	43.0	8.23
8.20	—	0.3 N	—	43.4	8.31
8.20	—	0.4 N	—	43.6	8.35

Estimation and separation in 0.1 N hydrochloric acid solution

The acidity of the solution was maintained at 0.1 N in hydrochloric acid and the same procedure as stated above was followed. The precipitate due to palladium took a long time to settle in presence of zirconium unless the solution previous to precipitation was heated to 60—80° C (see Table 2).

Table 2

Pd taken mg	Ions added Ion	mg	Wt. of ppt. mg	Pd found mg
5.79	Ni^{2+}	107.8	30.4	5.82
5.79	Co^{2+}	106.4	30.2	5.78
5.79	Mn^{2+}	101.5	30.2	5.78
5.79	Al^{3+}	81.0	30.2	5.78
5.79	Zr^{4+}	98.8	30.4	5.82
5.79	Th^{4+}	118.98	30.2	5.78
5.79	Cr^{3+}	108.15	30.2	5.78
5.79	Ti^{4+}	114.6	30.2	5.78
5.86	UO_2^{2+}	108.8	30.8	5.90
5.86	Be^{2+}	54.9	30.6	5.86
5.86	R_2O_3	61.0	30.8	5.90
8.20	Ce^{3+}	160.0	42.8	8.19
8.20	Fe^{2+}	165.0	43.2	8.27
11.72	*		61.4	11.75
5.86	PO_4^{3-}	100.0	30.6	5.86
11.72	AsO_4^{3-}	216.0	61.8	11.83

* $Ca^{2+} + Ba^{2+} + Sr^{2+} + Mg^{2+}$, 60.0 mg of each.

Estimation and separation in presence of citrate or tartrate at a low p_H.

To the solution were added about 1—2 g ammonium nitrate and 1—2 g tartaric or citric acid, neutralised with ammonia, acidified with hydrochloric acid and diluted to 250 ml. The p_H of the solution was adjusted at 1.5—2.85 (see Table 3).

Table 3

Pd taken mg	Ions added Ion	mg	Wt. of ppt. mg	Pd found mg	p_H
8.20	Ce^{4+}	40.0	42.8	8.19	2.6
8.20	Ce^{4+}	80.0	43.2	8.27	2.85
12.23	WO_4^{2-}	78.2	64.4	12.32	1.5
	MoO_4^{2-}	76.2			
	AsO_4^{3-}	72.0			

Estimation and separation in presence of citrate or tartrate at a p_H 6—8 *and in presence of EDTA (disodium salt) at a* p_H 4.75—8.2

2 g ammonium nitrate and 1—3 g tartaric or citric acid were added to the solution which was then rendered slightly ammoniacal or made slightly acid with dilute acetic acid, diluted to 250 ml and heated to boiling before the addition of the reagent. The p_H of the solution was adjusted at 6 to 8.

During the separation in presence of EDTA (disodium salt) the p_H of the solution, with 2 - 6 g EDTA (disodium salt) and 2 g ammonium nitrate in a volume of

250 ml, was maintained between 4.75 and 8.2 and the solution was heated to boiling before precipitation (see Table 4).

Table 4

Pd taken mg	Ions added				Wt. of ppt. mg	Pd found mg	p_H
	Ion	mg	Ion	mg			
18.34	Cd^{2+}	90.0	Pb^{2+}	92.0	96.8	18.53	6.82
	Cu^{2+}	92.0	Bi^{3+}	90.0			
11.72	Sn^{4+}	220.0			61.6	11.79	7.26
18.34	As^{3+}	180.0	Sb^{3+}	180.0	97.0	18.57	6.52
18.34	Mn^{2+}	92.0	Co^{2+}	86.0	96.8	18.53	7.74
	Zn^{2+}	90.0	Ni^{2+}	85.0			
18.34	Tl^{+}	15.0			96.6	18.49	8.1
18.34	Tl^{+}	72.0			96.8	18.53	8.2
18.34	*				97.0	18.57	6.73
12.48	Be^{2+}	260.0			65.8	12.59	5.1
12.48	Ti^{4+}	240.0			65.6	12.56	4.8
12.48	UO_2^{2+}	261.3			65.6	12.56	5.65
12.48	Ca^{2+}	50.0	Sr^{2+}	50.0	65.4	12.52	7.1
	Ba^{2+}	50.0	Mg^{2+}	50.0			
8.2	$Cr_2O_7^{2-}$	144.6			43.2	8.27	6.97
11.72	AsO_4^{3-}	54.0	WO_4^{2-}	54.0	61.4	11.75	6.28
	MoO_4^{2-}	54.0	VO_3^{-}	54.0			

* Fe^{3+} + Al^{3+} + Cr^{3+} + Th^{4+} + R_2O_3 + Zr^{4+} + Ce^{3+} + Ce^{4+}, 50,0 mg of each.

Separation from Ag^{+}, Pb^{2+} and Hg^{2+}

10—20 g potassium iodide were added to the solution which was then neutralised with ammonia (p_H 6 to 8) and heated to boiling. To the hot solution reagent was added dropwise till there was no further precipitation. The precipitate was filtered hot, washed first with 10% hot potassium iodide solution, then with hot water, dried and weighed (see Table 5).

Table 5

Pd taken mg	Ions added		Wt. of ppt. mg	Pd found mg
	Ion	mg		
12.48	Ag^{+}	30.0	65.4	12.52
12.48	Ag^{+}	30.0	65.8	12.60
12.48	Pb^{2+}	25.0	65.6	12.56
12.48	Hg^{2+}	30.0	65.4	12.52
12.48	Hg^{2+}	60.0	65.8	12.60

Separation from silver and thallium

Silver and thallium (ous) were first precipitated by the reagent from a solution containing just sufficient potassium cyanide to keep the palladium in solution and acidified with acetic acid (methyl red indicator). The precipitate was cooled, filtered and washed with cold water. The filtrate and the washings were mixed, concentrated to 250 ml, treated with hydrochloric acid to adjust the acidity to 0.1 N in hydrochloric acid and the palladium was estimated according to the stated procedure (see Table 6).

Table 6

Pd taken mg	Ions added		Wt. of ppt. mg	Pd found mg
	Ion	mg		
12.48	Ag^+	30.0	65.6	12.56
12.48	Ag^+	50.0	65.8	12.60
12.48	Tl^+	15.0	65.2	12.48
12.48	Tl^+	75.0	65.6	12.56

Summary

The reagent Bismuthiol II completely precipitates palladium at a maximum acidity of 0.3 N in nitric acid, 0.5 N in hydrochloric acid or 1 N in sulphuric acid and also at a maximum p_H of about 8.0. The palladium complex $Pd(C_8H_5N_2S_3)_2$ is stable even up to a temperature of about 250° C. From a mineral acid solution palladium can be estimated in presence of ions of Fe^{2+}, Al, Cr, Th, Ce^{3+}, Zr, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Be, Mn, Co, Ni, Mg, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, rare earths, alkalis, alkaline earths, Ce^{4+}, WO_4^{2-} and MoO_4^{2-} that are not ordinarily precipitated by the reagent. At a p_H of 4.75 to 8.2, EDTA, Na-salt, keeps in solution, besides the above ions, the ions of Tl^+, Cu^{2+}, Pb, Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Zn, Cd, Fe^{3+}, CrO_4^{2-}, AsO_3^{3-} and VO_3^-. Tartrate, however, at a p_H 6.2—8, keeps all the ions including Sn^{4+} in solution except of course Tl^+, Cu^{2+}, Pb and Cd. Separation from Ce^{4+}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} and AsO_4^{3-} at a low p_H require the presence of tartrate. Ag^+, Hg^{2+} and also Pb may be complexed with potassium iodide at a p_H 6—8. Tl^+ and Ag^+ may also be separated in presence of cyanide in an acetate buffer when palladium remains in solution and from which it may be re-precipitated by acidification.

References

[1] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Academic Press, Inc., New York, 1949, p. 8. — [2] Flagg, J. F.: Organic Reagents, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948, p. 155. — [3] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944). — [4] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part IV*

Estimation of Platinum Metals

By

A. K. MAJUMDAR and M. M. CHAKRABARTTY

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

The potassium salt of the reagent Bismuthiol II was used for the estimation of bismuth and its separation from almost all ions except fluoride and phosphate that form insoluble compounds with bismuth, antimony(III) and tin(II), that form less soluble compounds with the reagent and iron(III), vanadate, chromate and arsenate that act as oxidising agents[2, 3].

The high sensitivity of the reaction of palladium with the said reagent, the stability of the palladium Bismuthiol II complex in acids, alkali, ammonia, tartrate, citrate, EDTA (Na-salt), thiosulphate, thio-urea and potassium iodide and its resistance to the effect of temperature to a maximum of about 250° C resulted in the evaluation of a method for the determination of palladium in presence of practically all the common cations and anions; cyanide and tin(II) were found to interfere[4].

A report on the work done to study the effect of the reagent on the platinum metals including gold forms the subject matter of the present paper, which again deals with the detection and determination of platinum metals and their separations from each other to a limited extent. Palladium has been effectively separated at a p_H 6.6 to 8.0 in presence of versene (disodium salt of EDTA) from Ru^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+} and Rh^{3+} and from Au^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+} and Ir^{4+} at a p_H 6—7 with thiosulphate as the complexing agent. At a p_H 6—8 excess of tartrate in hot solution helps in the estimation of palladium in presence of platinum(IV), which forms a complex $Pt(C_8H_5N_2S_3)_4$ when dried at 110° C. The platinum complex is stable at a p_H 5—6.5 in cyanide solution where palladium and rhodium form soluble complexes. Large excess of thiosulphate and cyanide should always be avoided to prevent their solubilising influence on palladium and platinum compounds.

All the platinum metals including gold form coloured precipitates in presence of mineral acids. Au^{3+}, Ir^{4+} and Ru^{3+} give yellow precipitates, Pd^{2+} red, Pt^{4+} orange-yellow, OsO_4^{2-} and Os^{4+} green and Rh^{3+} orange-red

* Part III see Z. analyt. Chem. **155**, 1 (1957).

precipitates. Cyanide in alkaline solution prevents completely the formation of Bismuthiol II complexes though, in neutral solution it is not so effective and hence Au^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+} and Ru^{3+} are partly precipitated. Pt^{4+} is completely precipitated but Pd^{2+} and Rh^{3+} remain in solution. EDTA (disodium salt) both in neutral and alkaline solution hinders the precipitation of OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+} and Rh^{3+} and reduces auric solution to the metallic gold. Thiosulphate in a neutral solution allows only the precipitation of Pd^{2+} and Pt^{4+}, whereas thio-urea under the same condition has no masking action.

Experimental

Reagents and Apparatus. Chemicals used were generally of highest purity.

Palladium (II) solution was prepared from Johnson and Matthey's specpure palladium chloride and standardised according to the dimethyl glyoxime method[1].

Solutions of platinum (IV) and iridium (IV) were prepared from weighed quantity of metals. Platinum wire was dissolved in aqua-regia and the nitric acid from the solution was removed by repeated evaporation with hydrochloric acid. Iridium metal sponge of B.D.H. was fused with sodium peroxide, extracted with water and neutralised with conc. hydrochloric acid.

Solutions of ruthenium (III), rhodium (III), gold (III) and osmate were made respectively from ruthenium red of Edwards Gurr Ltd., rhodium chloride (40% Rh) of B.D.H., gold chloride trihydrate of Johnson and Matthey and osmic acid of B. D. H.

Ruthenium red after solution in water was digested with caustic potash on water bath and the precipitated hydroxide was dissolved in conc. hydrochloric acid. Osmium (IV) was obtained by reduction of osmate solution with alcohol and conc. hydrochloric acid.

A 0.5% aqueous solution of the reagent Bismuthiol II (K-salt) of m.p. 248° C was used as a precipitant.

p_H measurements were made with a bench model p_H meter.

Composition of the Platinum Complex

Moderate excess of the reagent solution was added to the hot slightly acidic solution of platinum containing 2 g ammonium nitrate and digested for 10 minutes. The precipitate was filtered, washed and dried in air and the air dried compound was slowly heated and found to maintain its composition without loss up to about 130° C.

For the estimation of platinum in the complex, a weighed quantity of the platinum salt dried at 110° C was ignited to metal and weighed. For sulphur, the procedure followed was exactly the same as referred to in an earlier paper[4].

The platinum complex was thus found to be of the composition $Pt(C_5H_5N_2S_3)_4$ (% Pt calc. 17.8; found 18.0; % S calc. 35.09; found 34.97).

Estimation of Palladium

Estimation of palladium in presence of EDTA (disodium salt) Separation from OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ru^{3+}, Rh^{3+} and Ir^{4+}

One gram of EDTA (disodium salt) and ammonium nitrate (1—2 g) were added to the solution diluted to 250 ml and after the adjustment of p_H at about 6.6 to 8.0

the solution was heated to boiling. A slight excess of the reagent solution was found sufficient to precipitate the palladium completely from the hot solution. The precipitate was allowed to settle and then filtered hot through a weighed gooch crucible, washed with hot water, dried at 110° C and weighed (see Table 1).

Table 1

Pd taken	Ions added		Wt. of ppt.	Pd found	pH
mg	Ion	mg	mg	mg	
2.60	OsO_4^{2-}	15.00	13.72	2.62	7.1
12.48	,,	22.50	65.20	12.48	7.4
2.60	Os^{4+}	15.00	13.62	2.62	7.5
12.48	,,	15.00	65.40	12.52	7.2
2.60	Ru^{3+}	10.00	13.76	2.63	7.25
12.48	,,	15.00	65.20	12.48	7.7
2.60	Rh^{3+}	20.00	13.58	2.60	7.1
6.24	,,	10.00	32.60	6.24	6.6
2.60	Ir^{4+}	18.00	13.68	2.62	7.74
12.48	,,	15.00	65.40	12.52	8.0

Estimation of palladium in presence of thiosulphate Separation from Au^{3+}, Ir^{4+}, OsO_4^{2-} and Os^{4+}

Thiosulphate (0.3 0.5 g) and ammonium nitrate (2 g) were added to the solution which was just acidified with acetic acid. A moderate excess of the reagent was added to the solution diluted to 250 ml and the solution slightly heated to coagulate the precipitate. The mixture was cooled, filtered, washed first with cold water, then with hot water, afterwards with a few ml of alcohol and finally with carbon disulphide to dissolve out any sulphur that might have precipitated, dried at 110° C and weighed. Under the condition of precipitation, the palladium complex was found to be somewhat soluble in the hot solution (see Table 2).

Table 2

Pd taken	Ions added		Wt. of ppt.	Pd found	pH
mg	Ion	mg	mg	mg	
2.60	Au^{3+}	12.0	13.66	2.62	6.24
12.48	,,	24.0	65.6	12.56	6.2
12.48	Ir^{4+}	10.0	64.8	12.40	6.1
12.48	OsO_4^{2-}	12.0	65.4	12.52	6.7
12.48	Os^{4+}	15.0	65.0	12.44	6.2

Estimation and separation of palladium and platinum

0,5 g of potassium cyanide and 2 g of ammonium nitrate were added to the solution which after acidification with acetic acid was heated to boiling. Platinum instead of palladium was precipitated from the hot solution by the addition of the reagent. The mixture after digestion for about 10 minutes was cooled, filtered, washed with cold water and then with hot water, dried at 110° C and weighed. The filtrate and washings were mixed together, evaporated to decompose the cyanide, diluted to 250 ml, the acidity of the solution was adjusted to 0.1 N with respect to hydrochloric acid and palladium was then estimated according to the procedure

given in an earlier paper[4]. This procedure also helped in the separation of platinum from rhodium (III) (see Tables 3 and 4).

Table 3

Pd taken mg	Pt taken mg	Pd found mg	Pt found mg
12.48	11.0	12.48	11.1
12.48	22.0	12.52	22.11
24.96	10.0	25.1	10.04

Table 4

Pt taken mg	Rh added mg	Wt. of ppt. mg	Pt found mg	p_H
5.0	12.0	28.0	4.98	6.5
10.0	10.0	55.8	9.93	6.2

Alternatively, to keep platinum in solution a large excess of tartaric acid (6—8 g) was added to the 250 ml solution, which after neutralisation with ammonia was heated to boiling. From this hot solution palladium was precipitated by the addition of a slight excess of the reagent. The precipitate was then filtered hot, washed with hot water, dried at 110° C and weighed (see Table 5).

Table 5

Pd taken mg	Pt added mg	Wt. of ppt. mg	Pd found mg	p_H
6.24	10.0	33.0	6.31	8.1
12.48	10.0	66.4	12.71	7.9

Summary

Bismuthiol II has been found to be an effective reagent for the estimation of palladium in presence of Ru^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+} and Rh^{3+} at a p_H 6.6—8.0 with EDTA (disodium salt) as the masking agent and in presence of Au^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+} and Ir^{4+} at p_H 6—7 with thiosulphate as the complexing agent. Pd^{2+} and Pt^{4+} can be separated from each other by precipitation in presence of a tartrate (p_H 6—8), when Pt^{4+} remains in solution or in presence of a cyanide (p_H 5—6.5) when Pd^{2+} and Rh^{3+} are left behind.

References

[1] Flagg, J. F.: Organic Reagents, Interscience Publishers, Inc. New York, 1948, p. 155. — [2] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21** 347, (1944). [3] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957). — [4] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **155**, 1 (1957).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Aus dem Organisch-analyt. Laboratorium der Farbenfabr. Bayer A.G., Leverkusen

Eine colorimetrische Titrationsmethode zur Präzisionsbestimmung von absorbierenden Stoffen im UV-Spektralbereich

Von

RUDOLF FAUSS

Mit 3 Textabbildungen

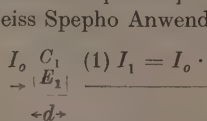
(Eingegangen am 11. Oktober 1956)

Die Erschließung des ultravioletten Spektralbereiches durch moderne lichtelektrische Photometer brachte es mit sich, daß die Colorimetrie — Bestimmung der Konzentration durch die Farbtiefe — auch bei ungefärbten Stoffen Eingang gefunden hat. Die Vorteile der lichtelektrischen Konzentrationsbestimmung liegen auf der Hand: Schnelligkeit, Einfachheit und hohe Nachweisempfindlichkeit bei kleinen Substanzmengen. Die Genauigkeit reicht jedoch im allgemeinen nicht an die von gravimetrischen und volumetrischen Methoden heran. Soll der Fehler kleiner als 1% sein, so muß man besondere Maßnahmen treffen. Wie in einer Reihe von Arbeiten[1, 2, 4–10] gezeigt wurde, kann die Genauigkeit von colorimetrischen Bestimmungen durch Anwendung einer Differentialmethode erhöht werden. Bei Differentialmethoden wird nicht wie gewöhnlich die Durchlässigkeit der Probelösung mit der des Lösungsmittels verglichen, sondern es wird eine Vergleichslösung bekannter Konzentration des zu bestimmenden Stoffes (Standardlösung) als Bezug genommen.

Die Fehlerfunktion bei lichtelektrischen Messungen

Um die Vorteile in der Genauigkeit für solche Differentialmethoden und insbesondere für die in dieser Arbeit vorgeschlagene photoelektrische Titrationsmethode abzuschätzen, sei hier ganz allgemein die Fehlerfunktion für die lichtelektrische Messung mit und ohne Standard abgeleitet.

Der Extinktionsmessung mit einer Einstrahlanordnung, wie sie heute bei modernen Spektralphotometern, z. B. Unicam S. P. 500, Beckman DU, Zeiss Spepho Anwendung findet, liegt folgendes Prinzip zugrunde:



Eingestrahlt wird zeitlich nacheinander in die beiden Küvetten die gleiche Lichtintensität I_0. Gemessen wird das Verhältnis der nach dem Expotentialgesetz (1) und (2) geschwächten Lichtintensitäten I_2/I_1 (Prozent Durchlässigkeit) bzw. die entsprechende Extinktionsdifferenz

$$E_2 - E_1 = \log I_1/I_2 = \varepsilon \cdot d\,(C_2 - C_1), \tag{3}$$

wobei der rechtsstehende Ausdruck die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes voraussetzt; ε = Extinktionskoeffizient, d = Schichtdicke.

Differenziert man (3) so erhält man

$$\varepsilon \cdot d \cdot \Delta C_2 = \pm\, 0{,}43\,(|\Delta I_1/I_1| + |\Delta I_2/I_2|). \tag{4}$$

Dabei ist der Konzentrationsfehler des Standards vernachlässigt, da die Konzentration im allgemeinen mit genügend großer Genauigkeit eingestellt werden kann. (Einwaage- und Verdünnungsfehler unter $1^0/_{00}$). Außerdem kann bei allen Meßanordnungen, wo der Ausschlag proportional der Lichtintensität ist

$$\Delta I_1 = \Delta I_2 \tag{5}$$

(absoluter Fehler der Intensitätsmessung) gesetzt werden.

Mit Hilfe der Gleichung (3) und (4) und der Beziehung

$$E_2 = \varepsilon \cdot d \cdot c_2 \tag{6}$$

läßt sich aus Gleichung (4) der relative Konzentrationsfehler berechnen:

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \pm\, 0{,}43 \cdot \frac{\Delta I_1}{I_1} \cdot \left(1 + \frac{10^{E_2 - E_1}}{E_2}\right) \text{(Fehlerfunktion)}. \tag{7}$$

Trägt man nach dieser Gleichung den relativen Fehler gegen die Extinktion E_2 der Probe auf, mit der Extinktion E_1 des Standards als Parameter, so erhält man Abb. 1 (ausgezogene Kurven). Der relative Fehler $\Delta I_1/I_1$ ist dabei $0{,}1\,^0/_0$ gesetzt, was z. B. beim Unicam S. P. 500 bei Einstellung auf höchste Empfindlichkeit leicht zu erreichen ist. Es ergibt sich eine Kurvenschar, die von den beiden Grenzkurven für $E_1 = 0$ und $E_1 = E_2$ eingerahmt wird.

a) Die oberste Kurve $E_1 = 0$ entspricht der allgemein üblichen Extinktionsmessung, wenn man das Lösungsmittel als Bezug nimmt (Absolutmessung). Sie besitzt ein Minimum bei $E_2 \sim 0{,}5$ und steigt nach beiden Seiten an. Als günstigster Meßbereich ergibt sich der Bereich von 0,1—1,3 in dem der Fehler bis auf das Doppelte des Minimumwertes angestiegen ist.

b) Vergleicht man die Probelösung mit einer Standardlösung, so verschiebt sich die Fehlerkurve mit wachsender Standardkonzentration E_1 nach unten. Die Kurven beginnen an dem Punkt, wo die Konzentration von Standard- und Probelösung gleich ist, durchlaufen teilweise ein schwaches Minimum und steigen nach höheren Extinktionen wieder an. Der günstigste Meßbereich liegt in der Nähe des Anfangspunktes.

c) Die untere Grenzkurve beschreibt die Verhältnisse für die im folgenden vorgeschlagene Anordnung, also für den Fall, daß Standard- und Probekonzentration gleich sind. Da die Kurve immer unter den anderen liegt, stellt sie den optimal erreichbaren Fall dar. Im Gegensatz zu den anderen Kurven wird der Fehler um so kleiner, je höher die Standard-Probenkonzentration ist. Eine Grenze ist durch die Intensität bzw. die zulässige spektrale Breite des Meßlichtes bedingt, die besonders bei schmalen Banden (Schwingungsbanden) eine Herabsetzung der Empfindlichkeit mit sich bringt, wenn das benutzte Wellenlängenintervall breiter als die Bande gewählt werden muß. Durch die Verwendung eines empfindlicheren Empfängers, Sekundärelektronenvervielfacher an Stelle von Photozellen, kann bei höheren Extinktionen ohne Erhöhung der Halbwertsbreite des Meßlichtes gemessen werden und so, wie Abb. 1 zeigt, die optimale Genauigkeit erzielt werden.

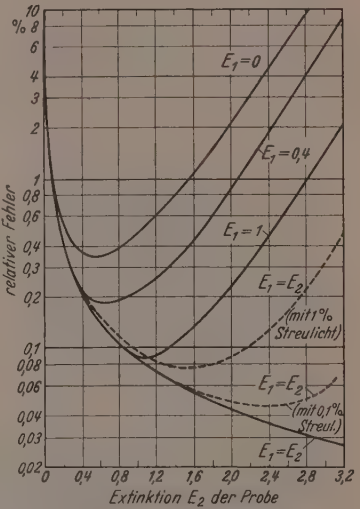


Abb. 1. Fehlerfunktion bei lichtelektrischen Meßmethoden. Parameter E_1 = Extinktion des Standards

Ähnlich wie eine große spektrale Breite des Meßlichtes wirkt sich das in jedem Einfachmonochromator vorhandene Streulicht (wellenlängenfremdes Licht) aus. Es liegt bei guten Monochromatoren um 0,1% außer an den äußeren Grenzen des nutzbaren Spektralbereiches, wo durch Absorption des Prismenmaterials und infolge Nachlassens des Reflexionsvermögens von Spiegeln der Streulichtanteil mehrere Prozente betragen kann. Das vom Empfänger angezeigte Licht setzt sich in diesem Fall aus zwei Anteilen zusammen, dem eigentlichen Meßlicht, das auf Konzentrationsänderungen (Titration) anspricht, und einem konstanten Anteil, der durch Konzentrationsänderungen nicht betroffen wird. Ist das Streulicht gleich dem Meßlicht (z. B. bei 1% Streulicht und einer Extinktion E_1 von 2) dann ist der wirksame Anteil nur die Hälfte und der Fehler das Doppelte. In Abb. 1 sind die auf solche Weise berechneten Fehlerkurven für 1% und 0,1% Streulicht (gestrichelte Kurven) gezeichnet. Die dadurch neuentstandene Fehlerkurve durchläuft ein Minimum, das bei um so höheren Extinktionen liegt, je kleiner der Streulichtanteil ist.

Die photoelektrische Titrationsmethode

Apparatur

Als Spektralphotometer wurde ein Unicam Gerät (S. P. 500) verwendet. Um eine größere Lichtempfindlichkeit und eine bessere zeitliche Stabilität des Photostromes zu erreichen, wurde die Photozelle und der Gleichstromverstärker dieses Gerätes durch einen Sekundärelektronenvervielfacher mit einem dazugehörigen Netzanschlußgerät (Zusatzgerät SZG 500 zum Unicam S. P. 500; Fa. RSV Präzisionsmeßgeräte, Icking, Obb.) ersetzt. Für die Titrationsmethode kann jedoch jedes

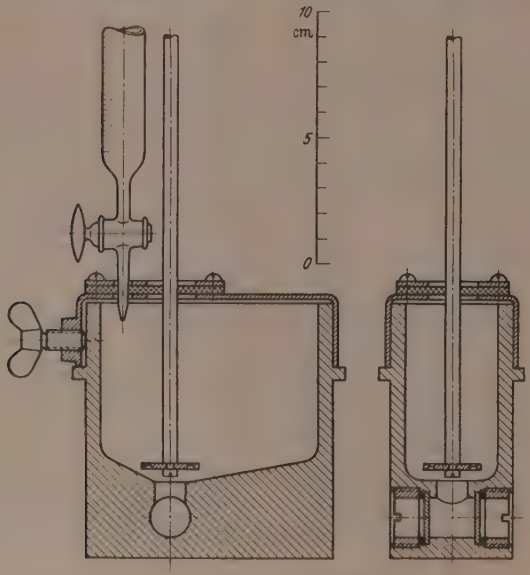


Abb. 2. Titrationsküvette

ähnliche Gerät, wie z. B. das Zeiss Spepho - oder Beckman DU-Spektralphotometer verwendet werden, wenn es eine ausreichende Lichtempfindlichkeit und Meßgenauigkeit besitzt. Auch Doppelstrahl- und Filtergeräte sind für die Titrationsmethode geeignet.

Die Konstruktion der Titrationsküvette ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Küvette ist aus Metall (V2A-Stahl) gearbeitet und nur im Strahlengang sind runde Quarzscheiben eingesetzt. Die Dichtung der Quarzscheiben gegen die Küvette gelingt mit Ringen aus einer dünnen Bleifolie (etwa 0,1 mm). Die Quarzscheiben werden über Gummi- oder Lederringe durch Anziehen der in der Küvette versenkten Schraubenringe angepreßt. Die Schichtdicke der Küvette im Strahlengang beträgt etwa 2 cm und für die Füllung des Meßraumes der Küvette im Strahlengang genügen weniger als 10 ml. Das Gesamtfassungsvermögen der Küvette beträgt etwa 150 ml. Die Maße der Küvette sind auf das Unicam SP 500 abgestimmt. Die Küvette wird an Stelle des Deckels in den Küvettenraum des Spektralphotometers zwischen Austrittspalt und Empfänger des Spektralphotometers eingehängt. Die Titrationsküvette läßt sich ebenso schnell wieder entfernen, wenn das Gerät für andere

Zwecke benötigt wird. Zum Schutz gegen Lichteinfall ist die Titrationsküvette mit einem Deckel mit 3 Bohrungen verschließbar. Durch die mit weichem Gummi abgedichteten Bohrungen werden der Stab eines Vibromischers und die Spitze einer Bürette in die Titrationsküvette eingeführt. Die dritte Bohrung im Deckel (auf Abb. 2 nicht sichtbar) ist zum Einfüllen der Probelösung mittels einer Pipette vorgesehen. Die Entleerung der Küvette nach der Titration erfolgt am einfachsten mit einer Saugleitung über eine WULFFsche Flasche.

Der Vibromischer ist so angebracht, daß die Mischplatte dicht über dem Meßraum der Küvette steht. Durch die Saug- bzw. Druckwirkung des Vibromischers findet ein guter und rascher Konzentrationsausgleich während der Titration in der Küvette statt. Durch diese Rührung treten bei richtiger Einstellung des Vibromischers keine optischen Störungen im Strahlengang auf. Es ist nur darauf zu achten, daß beim Einschalten des Vibromischers die Mischplatte bereits genügend tief in die Lösung eintaucht, weil sonst die Gefahr besteht, daß die Lösung verspritzt wird.

Arbeitsweise

In die Titrationsküvette wird soviel von der Standardlösung bekannter Konzentration gegeben, daß der Meßraum der Küvette im Strahlengang gerade gefüllt ist. Die Schichtdicke der Küvette sei d cm. Am Spektralphotometer wird die für die Messung geeignete Wellenlänge (Absorptionsmaximum) eingestellt und nach Kompensation des Dunkelstromes das Nullinstrument bei voller Empfindlichkeit des Gerätes durch Verändern der Spaltbreite auf Null abgeglichen. Das Durchlässigkeitspotentiometer steht dabei auf 100% und bleibt wie alle anderen Einstellungen am Gerät im Verlauf der Titration unverändert. Die Konzentration der vorgelegten Standardlösung sei C_S und das Volumen V_S. Dann wird mit einer Pipette ein genau bekanntes Volumen der Probelösung mit unbekannter Konzentration der zu bestimmenden Verbindung zugegeben. Die Konzentration der Probelösung an der zu bestimmenden Substanz sei C_X, das Volumen V_P. Ist $C_X > C_S$, so wird mehr Licht absorbiert und das Nullinstrument schlägt infolge des kleineren Photostromes aus. Läßt man nun unter guter Durchmischung mit dem Vibromischer aus der Bürette solange Lösungsmittel zulaufen, bis das Nullinstrument wieder abgeglichen ist, so ist die Extinktion E_2 der Gesamtlösung nach der Titration gleich der Extinktion E_1 der vorgelegten Standardlösung. Das verbrauchte Volumen Lösungsmittel sei V_{Lm}. Ist $E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}}$ der Absorptionskoeffizient für 1 mg/100 ml der zu bestimmenden Substanz in einer 1 cm-Küvette bei der entsprechenden Wellenlänge, so gilt:

$$\underbrace{E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}} \cdot d \cdot C_S}_{E_1} = \underbrace{\frac{E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}} \cdot d\,(C_S \cdot V_S + C_X\, V_P)}{V_S + V_{Lm} + V_P}}_{E_2}. \tag{8}$$

Aufgelöst nach C_X ergibt sich

$$C_X = C_S \frac{V_P + V_{Lm}}{V_P}. \tag{9}$$

Ist C_P die Gesamtkonzentration der einpipettierten Probelösung in mg/100 ml, so berechnet sich der Prozentgehalt der Probe an der zu bestimmenden Substanz nach

$$\%\text{-Gehalt} = \frac{100 \cdot C_X}{C_P} = C_S \cdot \frac{100\, V_{Lm} + V_P}{V_P \cdot C_P}. \tag{10}$$

Für Reihenanalysen kann die Berechnung wesentlich vereinfacht werden, wenn die Gesamtkonzentration C_P der einpipettierten Probelösung so eingestellt wird, daß C'_P ein Vielfaches a der Konzentration C_S der Standardlösung ist, also

$$C'_P = a \cdot C_S \tag{11}$$

ist und daß in die Titrationsküvette stets ein Volumen der Probelösung V'_P, das genau ein entsprechender Teil a von 100 ist, einpipettiert wird, also:

$$V'_P = \frac{100}{a}; \tag{12}$$

dann wird (11) und (12) in (10) eingesetzt:

$$\%\text{-Gehalt} = C_S \cdot 100 \, \frac{V_{Lm} + \frac{100}{a}}{\frac{100}{a} \cdot a \cdot C_S}, \tag{13}$$

$$\%\text{-Gehalt} = V_{Lm} + \frac{100}{a} = V_{Lm} + V'_P. \tag{14}$$

Der Prozentgehalt der zu bestimmenden Substanz in der Probe ergibt sich dann nach Gleichung 14 aus der Summe des Volumens des titrierten Lösungsmittels und der vorgelegten Probelösung (konstant) in Millilitern.

Für die Berechnung der Konzentration C_X bzw. des Prozentgehaltes brauchen der Extinktionskoeffizient $E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}}$ der zu bestimmenden Verbindung, die Schichtdicke der Titrationsküvette d, sowie das Volumen der vorgelegten Standardlösung V_S nicht berücksichtigt werden. Jedoch beeinflußen die Größen $E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}}$ und V_S die Empfindlichkeit und damit die Genauigkeit der Titrationsmethode. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von Konzentrationsänderungen ist um so größer, je höher der Absorptionskoeffizient der zu bestimmenden Verbindung ist. Das Volumen der vorgelegten Standardlösung V_S muß mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit bei der Titration möglichst klein gehalten werden. Die Empfindlichkeit nimmt mit wachsendem Volumen in der Titrationsküvette ab, denn gleiche Zugaben von ΔV_{Lm} verursachen umso kleinere relative Konzentrationsänderungen und damit Änderungen in der Lichtdurchlässigkeit, je größer das Gesamtvolumen in der Küvette ist. V_S ist im Gesamtvolumen enthalten ohne, wie bereits erwähnt, für die Berechnung eine Rolle zu spielen. Dieser Umstand bestimmt die Konstruktion der Titrationsküvette, bei der zum Füllen der Küvette im Strahlengang ein möglichst kleines Volumen der Standardlösung V_S ausreicht, während der obere Teil der Küvette ein größeres Fassungsvermögen besitzt, damit die für die Berechnung notwendigen Größen V_P und V_{Lm} mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Wie im vorhergehenden Abschnitt (Fehlerfunktion bei lichtelektrischen Messungen Absatz c) gezeigt wurde, wird die Genauigkeit der Titrationsmethode außerdem durch die Konzentration der Standardlösung C_S und den Anteil des wellenlängenfremden Lichtes im Meßlicht beeinflußt. Die günstigste Konzentration der Standardlösung und Spalteinstellung am Spektralphotometer werden am besten experimentell ermittelt. Man verfährt dabei so, daß man Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen herstellt und die Küvette mit jeweils 100 ml füllt. Dann gleicht man das Nullinstrument, wie oben beschrieben, ab und läßt aus der Bürette so viel Lösungsmittel zulaufen, bis das Instrument einen bestimmten Ausschlag (z. B. Vollausschlag) anzeigt. Die Konzentration, bei der für den gleichen Zeigerausschlag die kleinste Menge Lösungsmittel verbraucht wurde, ist für die Konzentration der Standardlösung am besten geeignet.

Analysenergebnisse

Als Beispiel einer Analyse nach der colorimetrischen Titrationsmethode und zur Bewertung des Verfahrens sei die *Bestimmung des Anthracengehaltes in unreinem Anthracen*, das als begleitende Verunreinigungen Carbazol und Phenanthren enthält, angeführt. Abb. 3 zeigt die Absorp-

tionsspektren von Anthracen, Carbazol und Phenanthren. Bei 375 mμ, der Lage des Absorptionsmaximums der längstwelligen Schwingungsbande im Anthracenspektrum, ist für die Gehaltsbestimmung von Anthracen nach der colorimetrischen Titrationsmethode eine wesentliche Voraussetzung, daß keine Absorption der begleitenden Verunreinigungen überlagert ist, erfüllt.

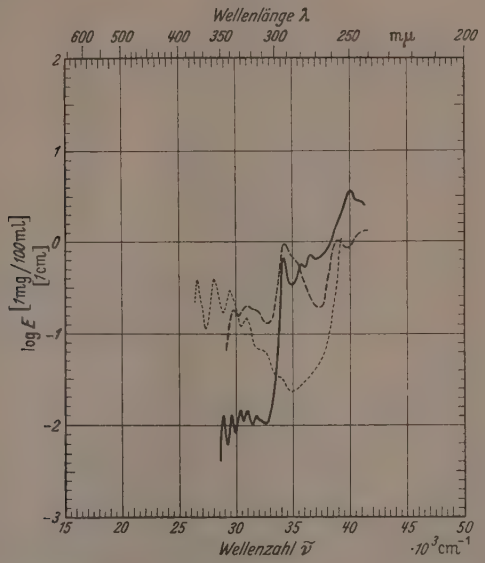


Abb. 3. Ultraviolett-Spektren. Lösungsmittel: Methanol. ——— Phenanthren; ------ Carbazol; ------ Anthracen

Am Spektralphotometer wird als Meßwellenlänge für die Anthracenbestimmung 375 mμ eingestellt. Als Lösungsmittel wird Methanol, als günstige Konzentration der Standardlösung 1 mg 100%iges Anthracen auf 100 ml gewählt. Die Empfindlichkeit am Spektralphotometer (Hochspannung am Sekundärelektronenvervielfacher) wird so eingestellt, daß eine Spaltbreite von etwa 0,1 mm (entspricht beim Unicam S.P. 500 einer Halbwertsbreite des Meßlichtes von 8 Å) ausreicht, wobei eine Wasserstofflampe als Lichtquelle dient und die Titrationsküvette mit Standardlösung gefüllt ist. Wird z. B. der Faktor a in Gleichung (11) und (12) zu 5 festgelegt, so muß die Konzentration der Probelösung auf 5 mg/100 ml eingestellt und für die Titration müssen 20 ml der Probelösung vorgelegt werden. Der Prozentgehalt an Anthracen ergibt sich dann nach Gleichung (14) aus der Summe der Volumina der vorgelegten Probelösung (20 ml) und des bis zur Einstellung auf Konzentrationsgleichheit

des Anthracengehaltes der Probelösung mit der Standardlösung zutitrierten Methanols. Die so erhaltenen Analysenwerte für Anthracen sind in Tab. 1 für 100%iges Anthracen, in Tab. 2 für Testmischungen von 100%igem Anthracen mit Zumischungen an reinem Carbazol und Phenanthren und in Tab. 3 für Anthracenproben eingetragen.

Tabelle 1

Methanol-verbrauch ml	Anthracen gefunden %	Abweichung vom theoret. Wert %	Methanol-verbrauch ml	Anthracen gefunden %	Abweichung vom theoret. Wert %
79,7	99,7	— 0,3	79,9	99,9	— 0,1
80,0	100,0	0	80,2	100,2	+ 0,2
80,1	100,1	+ 0,1	80,0	100,0	0
79,8	99,8	— 0,2	79,9	99,9	— 0,1
79,7	99,7	— 0,3	80,0	100,0	0

Mittelwert 99,93%

Tabelle 2

	Anthracen %	Carbazol %	Phenanthren %
Theorie	90,0	10,0	0
gefunden . . .	90,1	10,0	— 0,06
Theorie	90,0	0	10,0
gefunden . . .	90,2	0	10,4
Theorie	90,0	5,0	5,0
gefunden . . .	89,9	4,9	4,8
Theorie	93,0	5,0	2,0
gefunden . . .	93,0	4,9	1,8
Theorie	98,0	1,0	1,0
gefunden . . .	97,9	0,95	0,88

Die Möglichkeit, neben Anthracen die Verunreinigungen Carbazol und Phenanthren durch ein Kompensationsverfahren ebenfalls UV-spektroskopisch zu bestimmen, sei hier nur angedeutet. Ist der Anthracengehalt der Probe nach der Titrationsmethode bestimmt, so läßt sich eine Vergleichslösung mit gleicher Anthracenkonzentration wie in der Probelösung herstellen. Bei der Messung der Probelösung gegen die Vergleichslösung wird die Anthracenabsorption bei allen Wellenlängen kompensiert und gemessen wird nur die übergelagerte Absorption von Carbazol und Phenanthren. Auch kleine Mengen Carbazol und Phenanthren lassen sich dann nach der üblichen spektroskopischen Methode für ein 2-Komponentensystem durch Extinktionsmessungen bei 2 Wellenlängen, z. B. bei 291 mμ und 263 mμ (siehe Abb. 3, S. 17), bestimmen. Die auf diesem Weg erhaltenen Carbazol- und Phenanthrenwerte sind in Tab. 2 den theoretischen Werten von Testmischungen gegenübergestellt. In Tab. 3 sind die Analysenergebnisse von unreinen Anthracenproben zusammengestellt.

Tabelle 3

Probe	spektroskopische Werte				Probe	spektroskopische Werte			
	Anthracen	Carbazol	Phenanthren	Summe		Anthracen	Carbazol	Phenanthren	Summe
1	96,1				5	97,7			
	96,0					97,8	1,5	0,7	99,9
	96,2	2,1	1,2	99,4		97,7			
	96,0					97,6			
	96,2				6	96,2	2,2	1,4	99,8
2	96,7				7	97,1			
	96,8	1,8	1,1	99,6		96,0	1,9	0,7	99,7
	97,0					97,2			
	96,7				8	96,2			
3	95,1					96,1	1,7	1,6	99,5
	95,2	3,2	1,5	99,8		96,3			
	95,2								
	95,1				9	97,6			
						97,5	1,3	0,8	99,7
4	97,8					97,8			
	98,0	1,4	0,6	99,8		97,5			
	97,7								
	97,9								

Vorteile der Titrationsmethode

Die Titrationsmethode bietet nicht nur den Vorteil der größeren lichtelektrischen Meßgenauigkeit, die eine Differentialmethode mit sich bringt, sondern schaltet auch eine Reihe von weiteren Fehlern aus. Da diese Methode auf der Einstellung der Konzentrationsgleichheit der Probelösung mit der Standardlösung beruht, braucht die Gültigkeit des LAMBERT-BOUGER-BEERschen Gesetzes nicht berücksichtigt zu werden. Streulicht sowie große Halbwertsbreite des Meßlichtes (besonders bei Verwendung von Filterinstrumenten) verursachen bei der Titrationsmethode keine systematischen Fehler, sondern nur eine geringere Empfindlichkeit. Die Einstellgenauigkeit der Wellenlänge am Spektralphotometer wirkt sich ebensowenig auf die Genauigkeit des Resultates aus wie Schichtdickenfehler oder eine optische Verunreinigung der Küvette, wogegen bei Differentialmethoden mit zwei Küvetten sorgfältig auf die optische Gleichheit der beiden Küvetten geachtet werden muß. Temperatureinflüsse, wie sie von BASTIAN[3] bei der Differentialcolorimetrie festgestellt wurden, können bei der Titrationsmethode leicht ausgeschaltet werden. Es ist nur darauf zu achten, daß die Temperatur der Standard- und Probelösung gleich ist und daß sich die Temperatur im Verlauf der Titration nicht verändert. Da nur Temperaturgleichheit notwendig ist, genügt es, die Lösung und die Küvette einfach längere Zeit im gleichen Raum stehen zu lassen.

Zusammenfassung

Die vorgeschlagene colorimetrische Titrationsmethode beruht auf der Einstellung der Konzentrationsgleichheit einer Probelösung mit einer Standardlösung bekannter Konzentration mit Hilfe der Lichtabsorption. Dazu wird zu einem bekannten Volumen der Probelösung in einer Titrationsküvette so viel Lösungsmittel zutitriert, bis die Durchlässigkeit einer vorgelegten Standardlösung bei einer für die Bestimmung geeigneten Wellenlänge erreicht ist. Nach der Fehlerfunktion bei lichtelektrischen Messungen läßt sich dadurch eine größere Genauigkeit erreichen als mit sonstigen Differentialmethoden. Die colorimetrische Titrationsmethode ist unabhängig von der Gültigkeit des Lambert-Bouger-Beerschen Gesetzes.

Als Beispiel einer Analyse nach der colorimetrischen Titrationsmethode wird die Gehaltsbestimmung von Anthracen in unreinem Anthracen angeführt. Die begleitenden Verunreinigungen Carbazol und Phenanthren lassen sich nach der Anthracenbestimmung durch ein Kompensationsverfahren ebenfalls spektroskopisch bestimmen.

Literatur

[1] Bastian, R.: Analyt. Chemistry **21**, 972 (1949); vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/50). — [2] Bastian, R.: Analyt. Chemistry **23**, 580 (1951); vgl. diese Z. **134**, 454 (1951/52). — [3] Bastian, R.: Analyt. Chemistry **25**, 259 (1953); vgl. diese Z. **149**, 129 (1956). — [4] Bastian, R., R. Weberling and F. Palilla: Analyt. Chemistry **22**, 160 (1950); vgl. diese Z. **132**, 372 (1951). — [5] Hiskey, C. F., and D. Firestone: Analyt. Chemistry **24**, 342 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953). — [6] Hiskey, C. F., J. Rabinowitz and I. G. Young: Analyt. Chemistry **22**, 1464 (1950); vgl. diese Z. **135**, 355 (1952). — [7] Reilley, C. N., and C. M. Crawford: Analyt. Chemistry **27**, 716 (1955); vgl. diser Z. **149**, 129 (1956). — [8] Ringbom, A., and K. Österholm: Analyt. Chemistry **25**, 1798 (1953); vgl. diese Z. **149**, 130 (1956). — [9] Ringbom, A., u. F. Sundman: diese Z. **115**, 402 (1938/39). — [10] Young, I. G., and C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **23**, 506 (1951); vgl. diese Z. **135**, 437 (1952).

Dr. Rudolf Fauss, Köln-Stammheim, Wolfskaul 5

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Chemische Analyse der Gemenge von Aluminium- und Eisenhydroxyd mit Hilfe von Autoklavierung und Elektronenbeugung

Von
Sh. Yamaguchi

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1956)

Nach dem gewöhnlichen Verfahren der chemischen Analyse wurden $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ aus einer wäßrigen Lösung von Al^{3+} und Fe^{3+} mit Ammoniaklösung gemeinsam gefällt (Atomverhältnis Al : Fe = 1 : 1). Der Niederschlag lieferte schlechthin ein Beugungsbild, wie es etwa einem Mischkristall der beiden Hydroxyde entspricht. Um ein mechanisches Gemenge von Aluminium- und Eisenhydroxyd herzustellen, führte ich folgendes Verfahren durch. Der Niederschlag von $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ wurde in verdünnter (etwa 0,1 n) Salzsäure aufgelöst. Diese Lösung (Al + Fe = 0,2 Gew.-% in Wasser) wurde in einem Autoklaven allmählich bis etwa 180° C erwärmt und darauf langsam bis zur Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Da die Bildung des Eisenhydroxydes dabei wohl abgeschlossen war, aber die des Aluminiumhydroxydes unvollständig blieb, wurde die zur restlosen Bildung von $Al(OH)_3$ notwendige Menge Ammoniaklösung in die Probe eingetropft. Der erhaltene Mischniederschlag wurde in reinem Wasser autoklaviert. Bei der Autoklavierung wurde Aluminiumhydroxyd infolge Hydratation suspendiert, während sich Eisenhydroxyd vermutlich infolge Dehydratation niederschlug[1, 2].

Das mechanische Gemenge von Aluminium- und Eisenhydroxyd, das sich auf diesem Wege ergab, diente als Versuchsprobe zur Elektronenbeugungsprüfung. Das dabei erhaltene, in Abb. 1 (S. 22) wiedergegebene Diagramm entspricht dem Gitter von synthetischem Böhmit. In Abb. 1 sind die gemessenen Netzebenenabstände der hauptsächlichen Ringe angegeben. Das Verfahren der Autoklavierung gestattet also vom (Al, Fe)-$(OH)_3$-Mischkristall das $Al(OH)_3$ zu trennen und gleichzeitig auch hinreichend zu altern. Die für Eisenhydroxyd charakteristischen Ringe sind aber in dem Diagramm kaum zu erfassen, da das Eisenhydroxyd hier noch nahezu amorph ist.

Um das Eisenhydroxyd in der Probe zu kristallisieren, wurde die Abb. 1 entsprechende Probe in einem Tiegel an der Luft bei etwa 800° C

geglüht. Die folgende Prüfung lieferte das Diagramm Abb. 2, das dem γ-Fe_2O_3 entspricht (gemessene Gitterkonstante des kubischen Gitters: 8,40 Å). In Abb. 2 sind die hauptsächlichen Ringe indiziert. Die das Al_2O_3 kennzeichnenden Ringe erscheinen nicht so deutlich wie in Abb. 1, da das Aluminiumoxyd während des starken Glühens gesintert ist.

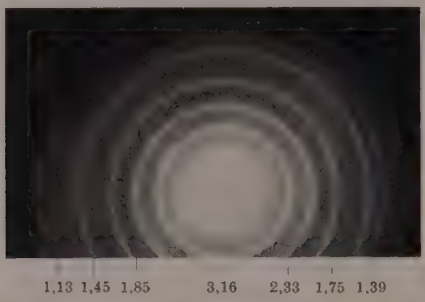


Abb. 1. Beugungsbild der Probe nach der Autoklavierung. Synthetischer Böhmit. Die Zahlen bedeuten die gemessenen Netzebenenabstände (Å). Wellenlänge: 0,0268 Å. Kameralänge: 495 mm. Das Positiv wurde ungefähr 2fach nachvergrößert

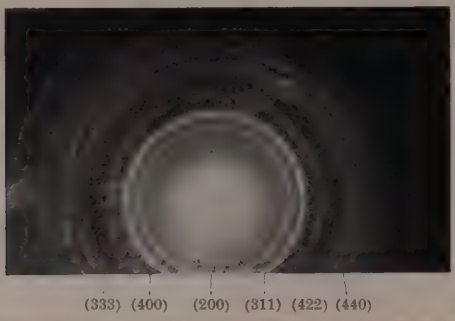


Abb. 2. Beugungsbild der Probe nach Autoklavieren und Glühen. Gamma-Fe_2O_3. Die Zahlen bedeuten MILLER-Indices. Wellenlänge: 0,0288 Å

Indem man in der beschriebenen Art Autoklavierung und Elektronenbeugung auf ein Gemisch von Al und Fe nacheinander anwendet, kann man also eine qualitative Analyse des Gemisches erfolgreich ausführen.

Literatur

[1] KATSURAI, T.: Bull. chem. Soc. Japan **18**, 277 (1934). — [2] KATSURAI, T., u. A. KITAHARA: Kolloid-Z. **148**, 155 (1956).

SH. YAMAGUCHI, Scientific Research Institute, Ltd., 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo (Japan)

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens-Halske AG, München

Ein Beitrag zur Anwendung disubstituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen für analytische Trennungen*

Von

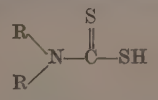
G. Eckert

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1956)

Die Anwendungen substituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen in der analytischen Chemie sind bereits sehr zahlreich. Seit den Untersuchungen von Delépine[8] sind sie vor allem zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Kupfer-Spuren[2-5] in den verschiedensten Materialien herangezogen worden. Bei systematischen Untersuchungen, vor allem in neuerer Zeit[3, 4, 14], hat sich aber gezeigt, daß ihr Anwendungsbereich damit in keiner Weise erschöpft ist.

Die N-substituierten Dithiocarbaminsäuren der allgemeinen Formel



sind keine spezifischen Reagentien[6, 11], sondern bilden mit vielen Schwermetallen recht stabile und in Wasser sehr schwer lösliche Innerkomplexverbindungen.

In der Tab. 1 (S. 24) sind ganz schematisch einige Arbeitsweisen zusammengestellt, mit denen man *trotz der geringen Selektivität* dieser Reagentien dennoch zu brauchbaren analytischen Trennungs- und Bestimmungsmöglichkeiten gelangt:

1. Bei der „Positiven Selektion"** wird *das zu bestimmende Element* gefällt oder besser mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, während etwa gleichzeitig anwesende störende Metalle durch Hilfskomplexe (KCN, Komplexone u. a., s. etwa die systematischen Versuche von Bode[4]) maskiert werden.

Als Anwendungsbeispiele seien hierzu genannt:

a) Kupfer-Bestimmung in Metallen, Legierungen, Böden u. a. (Maskierung störender Metalle mit Komplexon[23])

* Erweiterte Fassung eines Vortrages anläßlich des XV. Internat. Kongresses für Reine und Angewandte Chemie v. 9. bis 16. Sept. 1956 in Lissabon.

** In Anlehnung an einen Sprachgebrauch im Schrifttum, s. etwa[16].

b) Wismut-Bestimmung[4, 5, 18] (Maskierung störender Elemente mit KCN + Komplexon bei p_H 11—14)

2. Die zweite Möglichkeit ist die „Negative Selektion": Im Gegensatz zu 1. werden *die störenden Metalle* als Carbaminate gefällt oder extrahiert, während das zu bestimmende Element — gegebenenfalls ebenfalls wieder unter Maskierung — in der wäßrigen Phase verbleibt und nun störungsfrei etwa photometrisch bestimmt werden kann.

Tabelle 1

Arbeitsweise	Charakterisierung	Anwendungen
Positive Selektion	Fällung / Extraktion des *zu bestimmenden Elementes* (Carbaminat) Maskierung der störenden Metalle (KCN; Komplexone u. ä.)	Cu-Bestimmung [Komplexon III] Bi-Bestimmung [KCN + Komplexon; p_H 11—14]
Negative Selektion	Fällung / Extraktion der *störenden Metalle* (Carbaminate) [u. U. Maskierung des zu bestimmenden Elementes]	Al-Bestimmung in Kupfer Mg-Bestimmung in Nickellegierungen Al-Bestimmung in Nickel- und Eisen-Legierungen Mn-Bestimmung nach Sag[21]
Verdrängungsreaktionen	$m\,[Me_2^{n+}]_{aqu} + n\,[Me_1(DDTC)_m]_{org} \rightleftarrows n\,[Me_1^{m+}]_{aqu} + m\,[Me_2(DDTC)_n]_{org}$ Verdrängung: $\left(\frac{K_2}{C_2}\right)^m \gg \left(\frac{K_1}{C_1}\right)^n$	
	a) Selektive Verdrängung des *zu bestimmenden Elementes* durch ein nicht störendes Metall	a) Mn-Bestimmung in Nickel-, Kobalt-, Kupfer-Legierungen
	b) Selektive Verdrängung der *störenden Metalle*	b) Co-Bestimmung in Nickel
	c) Ausschüttelung mit Metallcarbaminat: Selektive Verdrängung durch das zu bestimmende Metall	c) Cu-Bestimmung mit Pb-Carbaminat

Als praktische Anwendungen seien dazu angeführt:

a) Aluminium-Bestimmung in Kupfer[16]

b) Bestimmung geringer Mengen Magnesium[17] und Aluminium[10] in Nickellegierungen, ein Problem, das bekanntlich in der Röhrentechnik eine Rolle spielt, wo geringe Zusätze von Magnesium und Aluminium zum Kernmetall der Oxydkathoden eine günstige Beeinflussung der Emission der Kathode hervorrufen.

Die hier genannten Verfahren beruhen darauf, daß wohl die meisten Schwermetalle, nicht aber Aluminium und Magnesium in Wasser schwer lösliche Carbaminatkomplexe bilden, wodurch eine einwandfreie Trennung selbst bei so großem Fremdmetallüberschuß wie $1:10^4$ ermöglicht wird. Hier ist die geringe Selektivität von ausgesprochenem Vorteil, da in

einer analytischen Operation praktisch sämtliche störenden Schwermetalle entfernt werden können*.

c) Mangan-Bestimmung nach SAG[21]. Bei dieser Methode wird Mangan als zu bestimmendes Element mit Cystein maskiert, während die störenden Metalle wieder als Carbaminate abgetrennt werden.

Wenn es sich — wie in den eben genannten Fällen — um die Bestimmung sehr geringer Konzentrationen eines Metalles in einem sehr großen Fremdmetallüberschuß handelt, ist die richtige Wahl des geeignetsten Lösungsmittels für die Extraktion von großer Bedeutung. Die Löslichkeit der Schwermetallcarbaminate ist in den verschiedenen organischen Solventien sehr unterschiedlich. Als besonders geeignet für die Extraktion erwiesen sich einige Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Aethylenchlorid, d. h. Halogenkohlenwasserstoffe mit „aktiven" H-Atomen und endlichem Dipolmoment[10].

3. Eine dritte Arbeitsweise ergibt sich aus der unterschiedlichen Beständigkeit und dem unterschiedlichen Verteilungsverhalten der Carbaminatverbindungen.[9] Dieses Verhalten führt zu der Möglichkeit, Metalle gegenseitig aus ihren Carbaminatverbindungen zu verdrängen**.

Schüttelt man nämlich das Carbaminat eines Metalles Me_1, das in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel vorliegt, mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Metalles Me_2, so wird sich ein Gleichgewicht einstellen entsprechend der folgenden Gleichung:

$$m\,[Me_2^{n+}]_{aqu} + n\,[Me_1(DDTC)_m]_{org} \rightleftarrows n\,[Me_1^{m+}]_{aqu} + m\,[Me_2(DDTC)_n]_{org}$$

Ist nun das Verhältnis der Beständigkeitskonstante $K_2 = \frac{[Me_2(DDTC)_n]_{aqu}}{[Me_2^{n+}] \cdot [DDTC^-]^n_{aqu}}$ und des individuellen Verteilungskoeffizienten $C_2 = \frac{[Me_2(DDTC)_n]_{aqu}}{[Me_2(DDTC)_n]_{org}}$ des Carbaminates des Metalles Me_2 sehr viel größer als das entsprechende Verhältnis des Komplexes des Metalles Me_1

$$\left(\frac{K_2}{C_2}\right)^m \gg \left(\frac{K_1}{C_1}\right)^n,$$

dann sollte eine weitgehende Verdrängung des Metalles Me_1 aus seinem Carbaminatkomplex durch das Metall Me_2 — und damit eine Überführung von Me_1 in die wäßrige Phase — zu erwarten sein. Hieraus sollten sich, falls eine hinreichende Abstufung für die einzelnen Metallcarbaminate

* Diese Arbeitstechnik könnte auch bei der Analyse von kurzlebigen Spaltprodukten wegen des außerordentlich geringen Zeitbedarfes für die rasche Trennung der Erdalkaliisotope von sämtlichen Schwermetallen von praktischem Interesse sein.

** Eine ähnliche Verdrängungsreihe für Metallkomplexe mit SCHIFFschen Basen in homogener organischer Phase wurde von PFEIFFER und Mitarb.[19] ermittelt. BECK[1] benutzte die Wechselwirkung zwischen der Chloroformlösung des Metallkomplexes eines Thioderivates des Salicylaldehyds und wäßrigen Lösungen anderer Metall-Ionen zur qualitativen Unterscheidung von Zn, Cd, In und Hg.

tatsächlich vorhanden ist, ebenfalls Anwendungen für die analytische Praxis ergeben. Dabei sind folgende Möglichkeiten für eine Trennung denkbar:

a) Das zu bestimmende Element wird selektiv durch ein zweites Metall verdrängt (Mn-Bestimmung in Ni-, Co-, Cu-Legierungen[9]).

b) Die störenden Elemente werden durch Verdrängung abgetrennt, während das zu bestimmende Element als Carbaminat in der organischen Phase verbleibt. (Co-Bestimmung in Metallen und Salzen[20].)

c) Ausschüttelung mit dem Carbaminat eines solchen Metalles, das nur durch das zu bestimmende Metall selektiv verdrängt wird. (Cu-Bestimmung mit Pb-Carbaminat[22]; Hg-Spuren-Bestimmung[24].)

Auf die angeführten Beispiele, die natürlich durchaus nicht vollständig sind, werden wir noch kurz zurückkommen.

Für die Verdrängung ist, wie eben erwähnt, die unterschiedliche Beständigkeit im Verein mit dem unterschiedlichen Verteilungsverhalten der einzelnen Metallcarbaminate maßgebend. Bisher liegen jedoch Zahlenwerte dazu kaum vor. Es erschien daher wünschenswert, einmal einige Verdrängungsreaktionen experimentell zu untersuchen, um eine Reihe aufzustellen, die angibt, in welcher Reihenfolge die Metalle unter bestimmten Versuchsbedingungen aus ihren Komplexverbindungen gegenseitig verdrängt werden können.

Malatesta[13] hat bereits 1941 eine Skala der relativen Löslichkeit für einige Metallcarbaminate angegeben, und unter Benutzung dieser Löslichkeitsskala sind schon einige der genannten analytischen Anwendungen entwickelt worden[20, 22, 24]. Die relative Löslichkeit kann allerdings nur einen ersten Anhalt für die analytische Anwendbarkeit bieten, da bei der Verdrängung wegen der zwei Phasen durch die Verteilung Verschiebungen in der Reihe auftreten können und außerdem kinetische Effekte für die praktische Anwendung eine Rolle spielen.

Wir haben für einige Verdrängungsreaktionen Messungen ausgeführt, über die kurz berichtet werden soll.

Die Messungen haben nicht die vollständige Beschreibung der einzelnen Verdrängungsgleichgewichte zum Ziel, sondern sollen vielmehr Auskunft geben, inwieweit dieses Prinzip analytische Trennungsmöglichkeiten eröffnet. Diese Arbeitsweise wird nämlich besonders dann von Vorteil sein, wenn wenig Probematerial zur Verfügung steht und mehrere Elemente aus der gleichen Probe bestimmt werden sollen. Die hier beschriebenen Versuche beziehen sich auf *Diäthyl-dithiocarbaminate*.

Experimenteller Teil

Es wurde zunächst durch qualitative Versuche eine ungefähre Reihenfolge der Verdrängung ermittelt, indem eine bestimmte Menge eines Metalles (Me_1) als Carbaminat (etwa 200—500 μg Metall) in Chloroform

mit einer wäßrigen Lösung (p_H 5,6) eines etwa fünffachen Überschusses des Metalles Me_2 einige Minuten anhaltend geschüttelt wurde. Hierauf wurden jeweils Paare von Metallen, die in der Reihe nicht zu weit auseinander standen, quantitativ untersucht.

a) Eichwerte für die Konzentrations-Bestimmung

Bestimmte Mengen des zu verdrängenden Metalles Me_1 bzw. des verdrängenden Metalles Me_2 in wäßriger Lösung wurden mit 1 ml Puffer (p_H 5,6) und mit einem Reagensüberschuß versetzt. In mehreren 15—20 ml-Portionen wurde nun mit dem betreffenden organischen Lösungsmittel quantitativ extrahiert und zu 100 ml aufgefüllt. Eine Extinktionsmessung* bei einer geeigneten Wellenlänge ergab die Eichwerte für die Bestimmung der Konzentrationsänderungen.

b) Verdrängungsmessungen

Zu einer wäßrigen Lösung mit einem Überschuß des Metalles Me_1 wurde 1 ml Pufferlösung (p_H 5,6) sowie ein abgemessenes Volumen 0,1 m Na-Diäthyl-dithiocarbaminatlösung hinzugefügt. Durch wiederholte Zugabe von 15—20 ml des betreffenden organischen Lösungsmittels wurde quantitativ extrahiert und zu 100 ml aufgefüllt. In einem ersten aliquoten Teil wurde die Konzentration des Carbaminates des Metalles Me_1 kontrolliert. Zu weiteren aliquoten Teilen wurde jeweils in einem zylindrischen graduierten Schütteltrichter 1 ml Pufferlösung sowie eine bestimmte Menge eines Salzes des verdrängenden Metalles Me_2 zugesetzt. Die einzelnen Zusätze sind in der Tab. 2 (S. 28/29) vermerkt. Nach dem Verdünnen der wäßrigen Schicht auf 20 ml wurden die Schütteltrichter in eine Schüttelvorrichtung mit Zeitschalter eingesetzt und eine bestimmte Zeit unter jeweils konstanten Bedingungen geschüttelt.

Nach dem Ablassen der organischen Phase wurde mit einigen ml des gleichen organischen Lösungsmittels nachgespült, 2 ml Methanol zugesetzt und mit dem betreffenden organischen Solvens zu 25 ml aufgefüllt. Durch erneute Extinktionsmessung konnte nun die Konzentration des in der organischen Phase noch als Carbaminat verbliebenen Me_1 bzw. die Konzentration des als Carbaminat in die organische Phase übergegangenen Me_2 bestimmt werden.

Ergebnisse und Anwendungen

In der Tab. 2 sind einige Messungen der gegenseitigen Verdrängung von Metallen aus ihren Carbaminatverbindungen zusammengestellt. Die letzte Spalte der Tabelle gibt unmittelbar an, wieviel Prozente von Me_1 durch das Metall Me_2 nach einer bestimmten Schütteldauer verdrängt wurden.

Die Geschwindigkeit des Austausches war dabei außerordentlich unterschiedlich. In einigen Fällen, besonders dann, wenn die Metalle in der noch zu besprechenden Reihe sehr nahe beieinander stehen, ist der Austausch teilweise stark gehemmt, so daß ein relativ großer Überschuß oder lange Schüttelzeiten angewendet werden müssen, um praktisch vollständige Verdrängung zu erzielen. Beispiele hierfür sind etwa der Austausch Zn—Fe; Fe—Cd; As—Fe.

* Wir benutzten für diese Verdrängungsmessungen das Spektralphotometer PMQ II von Zeiss mit Monochromotor M4Q II.

Tabelle 2. *Metallaustausch bei Diäthyl-Dithiocarbaminat-Komplexen*

$$m\,[Me_2^{n+}]_{aqu} + n\,[Me_1(DDTC)_m]_{org} \rightleftarrows n\,[Me_1^{m+}]_{aqu} + m\,[Me_2(DDTC)_n]_{org}$$

Lfd. Nr.	$[Me_1(DDTC)_m]_{org}$		$[Me_2^{n+}]$		$Me_1 : Me_2$	wäßrige Phase P_H	organische Phase	Schüttelzeit [Minuten]	Austausch von Me_1 gegen Me_2 in % von Me_1
	Me_1	μ-Val	Me_2	μ-Val					
1	Mn^{III}	54,7	Zn	153,0	1:2,8	5,6	$CHCl_3$	10	97,4
2	Mn^{III}	54,7	Zn	153,0	1:2,8	5,6	$CHCl_3$	15	> 99,5
3	Fe^{III}	3,81	Zn	60,0	1:15,7	5,6	$CHCl_3$	15	≦ 1
4	Fe^{III}	7,06	Cd	60,0	1:8,5	5,6	$CHCl_3$	15	94,6
5	Fe^{III}	7,06	Cd	600,0	1:85	5,6	$CHCl_3$	15	100
6	Fe^{III}	4,6	Pb	9,2	1:2	5,6	$CHCl_3$	15	94,8
7	Fe^{III}	7,06	Pb	60,0	1:8,5	5,6	$CHCl_3$	15	> 99,5
8	Zn	9,17	Fe^{3+}	9,17	1:1	5,6	$CHCl_3$	15	15,6
9	Zn	9,17	Fe^{3+}	9,17	1:1	5,6	$CHCl_3$	30	21,8
10	Zn	9,17	Fe^{3+}	91,7	1:10	5,6	$CHCl_3$	15	32,9
11	Zn	9,17	Fe^{3+}	91,7	1:10	5,6	$CHCl_3$	30	54,0
12	Zn	10,1	Fe^{3+}	10,1	1:1	5,6	CCl_4	5	58,3
13	Zn	10,1	Fe^{3+}	10,1	1:1	5,6	CCl_4	15	68,5***
14	Zn	10,8	Fe^{3+}	10,8	1:1	5,6	$CHCl=CCl_2$	15	27,9
15	Zn	9,54	Fe^{3+}	9,54	1:1	5,6	CH_2Cl-CH_2Cl	15	29,5
16	Zn	9,54	Fe^{3+}	9,54	1:1	5,6	CH_2Cl-CH_2Cl	30	47,8
17	Zn	10,0	Fe^{3+}	10,0	1:1	5,6	$CCl_2=CCl_2$	15	78,6***
18	As^{III}	4,7	Fe^{3+}	3,0	1:0,47	5,6	$CHCl_3$	15	16,4
19	As^{III}	4,7	Fe^{3+}	10,0	1:2,1	5,6	$CHCl_3$	15	24,5
20	As^{III}	1,5	Fe^{3+}	3,0	1:2	5,6	$CHCl_3$	60	100
21	Sn^{II}	2,86	Fe^{3+}	5,72	1:2	5,6	$CHCl_3$	15	51,7
22	Sn^{II}	3,3	Fe^{3+}	6,6	1:2	5,6	$CHCl_3$	30	69,5
23	Sn^{II}	2,86	Fe^{3+}	5,72	1:2	5,6	$CHCl_3$	60	77,1
24	Sn^{II}	2,44	Fe^{3+}	122,0	1:50	5,6	$CHCl_3$	30	100
25	Fe^{III}	3,3	Sn^{2+}	6,6	1:2	5,6****	$CHCl_3$	15	24,5
26	Fe^{III}	3,3	Sn^{2+}	6,6	1:2	5,6****	$CHCl_3$	30	24,3

Tabelle 2 (Fortsetzung)

27	Ni	10,3	Zn	1030	1:100	5,6	$CHCl_3$	10	0
28	Ni	10,3	Cd	103	1:10	5,6	$CHCl_3$	15	0
29	Ni	10,3	Cd	103	1:10	5,6	$CHCl_3$	30	0
30	Ni	86,4	Pb^{2+}	864	1:10	5,6	$CHCl_3$	15	< 1
31	Ni	4,49	Pb^{2+}	224	1:50	5,6	$CHCl_3$	30	< 1
32	Pb	10,0	Ni	10,0	1:1	5,6	$CHCl_3$	15	≈ 30,0
33	Zn	9,77	Ni	9,77	1:1	5,6	$CHCl_3$	15	30,5
34	Zn	9,77	Ni	9,77	1:1	5,6	$CHCl_3$	30	38,7
35	Zn	9,77	Ni	9,77	1:1	5,6	$CHCl_3$	60	45,0
36	Zn	10,0	Ni	100,0	1:10	5,6	$CHCl_3$	30	100
37	Sb^{III}	6,15	Ni	12,3	1:2	5,6	$CHCl_3$	15	4,9
38	Sb^{III}	6,15	Ni	12,3	1:2	5,6	$CHCl_3$	30	6,9
39	Bi^{III}	20,0	Pb^{2+}	400	1:20	5,6	$CHCl_3$	15	0
40	Pb	2,0	Cu^{2+}	1,0	1:0,5	5,6	$CHCl_3$	15	50,8
41	Pb	1,98	Cu^{2+}	0,99	1:0,5	5,6	$CHCl_3$	2	50,0
42	Cu	1,88	Ag	1,88	1:1	5,0**	$CHCl_3$	15	78,6
43	Cu	1,88	Ag	9,38	1:5	5,0**	$CHCl_3$	15	98,7
44	Cu	1,86	Ag	1,86	1:1	5,0**	CCl_4	10	76,5
45	Cu	1,88	Ag	1,88	1:1	*	$CHCl_3$	15	79,8
46	Cu	1,86	Ag	1,86	1:1	*	CCl_4	15	87,2
47	Ag	5,0	Cu^{2+}	5,0	1:1	*	$CHCl_3$	15	≈ 1,3
48	Ag	5,0	Cu^{2+}	50,0	1:10	*	$CHCl_3$	15	15,3
49	Ag	5,0	Cu^{2+}	50,0	1:10	*	CCl_4	15	12,8
50	Cu	2,0	Hg^{2+}	1,0	1:0,5	5,6	$CHCl_3$	15	48,3
51	Cu	2,0	Hg^{2+}	1,0	1:0,5	5,6	$CHCl_3$	15	50,0
52	Cu	2,0	Hg^{2+}	0,5	1:0,25	5,6	$CHCl_3$	15	25,7
53	Cu	2,0	Hg^{2+}	2,2	1:1,1	5,6	$CHCl_3$	15	100

* Ohne Puffer bei der Verdrängung.

** Phosphatpuffer nach SOERENSEN; in allen anderen Fällen Ammoniumacetatpuffer.

*** Lösungen von Fe^{III}-Carbaminat in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Perchloräthylen zeigten nach 15 min Schütteln mit Pufferlösung allein bereits eine geringe Extinktionsabnahme, so daß der wahre Austausch in diesen Fällen noch etwas höher liegen dürfte.

**** Der wäßrigen Phase wurde außerdem bei der Verdrängung 0,5 ml 5%ige Na-K-Tartratlösung zugesetzt.

Man erkennt aus diesen Beispielen, wie durch ein günstigeres Verhältnis $Me_2 : Me_1$ (Beispiel: Fe—Cd und Sn—Fe), wie auch durch längere Schüttelzeiten (As—Fe) der Austausch vollständig wird.

Weiterhin gehören hierher auch der Austausch von Zn, Cd und Pb gegen Ni, von denen als Beispiel Zn—Ni in der Tabelle wiedergegeben ist. Daß es sich dabei um ausgesprochene Hemmungen, also kinetische Effekte handelt, geht daraus hervor, daß in diesen Fällen der umgekehrte Austausch auch bei relativ großem Verhältnis $Me_2 : Me_1$ und langen Schüttelzeiten überhaupt nicht merklich ist (Beispiele: Fe—Zn und Ni—Zn, Cd, Pb).

Mit sehr großer Geschwindigkeit und praktisch quantitativ geht der Austausch der Metalle Mn, Zn, Cd, Pb, As, Sn, Fe, Ni — nicht aber Co — durch Cu vonstatten, von denen als Beispiel Pb—Cu wiedergegeben ist. Wie man sieht, ist bereits nach 2 min alles Cu im Austausch gegen Pb als Carbaminat in die organische Phase übergegangen.

Kupfer selbst hingegen wird weitgehend durch Ag verdrängt, sowie quantitativ durch Hg. Wie ersichtlich, verdrängt das gesamte vorgegebene Hg eine äquivalente Menge Cu aus der organischen Phase.

Auch der Austausch Mn—Zn ist noch bei geringem Me_2-Überschuß und relativ geringen Schüttelzeiten praktisch quantitativ durchführbar.

Die Messungen ermöglichen es nun, eine „Verdrängungsreihe" anzugeben*, derart, daß für zwei aufeinanderfolgende Metalle der Reihe bei gleichem Mengenverhältnis und gleicher Schütteldauer die Verdrängung durch das weiter rechts stehende stärker erfolgt:

$$Mn - \frac{As^{III}}{Zn} - \frac{Sn^{II}}{Fe^{III}} - Cd - Pb - \underset{(Co^{II})}{\overset{Ni}{Bi}} - Cu - \boxed{Ag} - \boxed{Hg}$$

Cu wird nach Tab. 2 durch Ag stärker verdrängt als Ag durch Cu. Andrerseits wird Ag durch Hg ausgetauscht, wie durch folgenden Versuch bestätigt wurde: 0,05 m-Val Ag als Carbaminat in $CHCl_3$ wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,1 m-Val Hg geschüttelt. In der wäßrigen Phase wurde dann Ag als AgCl wiedergefunden.

In den Fällen, in denen mehrere Elemente an der gleichen Stelle der Reihe stehen, war eine eindeutige Einordnung bisher nicht möglich.

Wir konnten feststellen, daß die Reihe sowohl für Chloroform als auch für Tetrachlorkohlenstoff im Prinzip die gleiche ist; sie bleibt auch grundsätzlich erhalten, wenn statt *Diäthyl*-dithiocarbaminat die *Piperidin*-Verbindung verwendet wird. Hingegen ergeben sich, vor allem beim Wechsel des Lösungsmittels, oft starke Unterschiede in der Austauschgeschwindigkeit (siehe etwa Zn—Fe).

* Neuerdings ist diese Verdrängungsreihe[9] von R. Wickbold[26], der einzelne Verdrängungsreaktionen für Zweiphasen-Titrationen[27] verwertet, in unabhängigen Versuchen i. W. bestätigt worden. Der Unterschied hinsichtlich der Stellung des Eisens dürfte durch die etwas unterschiedlichen Versuchsbedingungen erklärbar sein.

In der Abb. 1 ist der Austausch Cd—Ni mit Tetrachlorkohlenstoff als organischer Phase wiedergegeben, während der gleiche Austausch in Chloroform zu sehr schlecht reproduzierbaren Werten führt.

Aus der Abb. 1 erkennt man gleichzeitig die starke Abhängigkeit vom p_H-Wert der wäßrigen Phase.

Die meisten Messungen wurden jedoch nur bei p_H 5,6 durchgeführt, da der p_H-Bereich um 5,5 für die Verdrängung von vornherein als besonders günstig erschien wegen der Zersetzlichkeit sowohl des Reagenses[2, 15] als auch einiger Carbaminate[3, 7] im stärker sauren Gebiet; im alkalischen Bereich dagegen wäre zur Vermeidung von Hydroxydfällungen ein Zusatz von Hilfskomplexbildnern notwendig gewesen, der einen Eingriff in das jeweils interessierende Verdrängungsgleichgewicht bedeutet hätte.

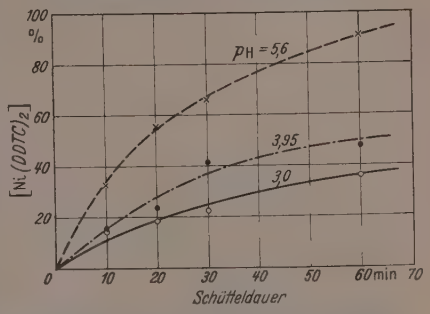


Abb. 1. Verdrängung bei verschiedenen p_H-Werten
$[Cd(DDTC)_2]_{CCl_4} + [Ni^{2+}]_{aqu} \rightleftarrows [Ni(DDTC)_2]_{CCl_4} + [Cd^{2+}]_{aqu}$
(Cd:Ni = 1:2)

Die in der Reihe eingerahmten Metalle bilden in organischen Solventien farblos lösliche Carbaminate. Bei Kenntnis ihrer Stellung in der Reihe ergeben sich je nach den Begleitelementen einfache Bestimmungsmöglichkeiten. So haben bereits Šedivec u. Vašák[22] eine praktisch störungsfreie Kupfer-Bestimmung angegeben unter Verwendung von farblosem Pb-Carbaminat: Wie aus den Messungen hervorgeht, wird Pb praktisch momentan von Kupfer verdrängt, jedoch nur außerordentlich langsam durch Ni, Co und Bi, während die übrigen Metalle, die gefärbte Carbaminate bilden, links von Pb stehen und somit kein Carbaminat bilden können.

Šedivec u. Vašák nehmen jedoch auf Grund der Löslichkeitsskala von Malatesta[13] an, daß nur Cu gegen Pb ausgetauscht wird, während nach unseren Ergebnissen Pb auch durch Ni, Co, Bi verdrängt wird. Dieser Austausch verläuft aber im Gegensatz zu dem von Pb—Cu so verzögert, daß Störungen leicht zu vermeiden sind. Ähnliches gilt auch noch, wenn Cd statt Pb verwendet wird.

Quecksilber, das ebenfalls ein in organischen Lösungsmitteln farblos lösliches Carbaminat bildet, steht am rechten Ende der Reihe. Es verdrängt praktisch momentan und quantitativ alle weiter links stehenden Elemente außer Kobalt aus ihren Carbaminatkomplexen. Der Austausch Co—Hg ist — offenbar etwas abhängig vom Lösungsmittel — stark gehemmt. Dieses Verhalten des Quecksilbers ist ebenfalls bereits analytisch

verwendet worden, und zwar nach Přibil[20] zur Bestimmung von Kobalt in Nickel, da der Austausch Ni—Hg im Gegensatz zu Co—Hg praktisch momentan verläuft. Andererseits läßt sich der schnelle und quantitative Austausch von Cu gegen Hg zur Bestimmung von Spuren Hg benutzen durch Messung der Extinktionsabnahme beim Schütteln mit Cu-Carbaminatlösung, wie es von Vašák u. Šedivec[21] durchgeführt wurde.

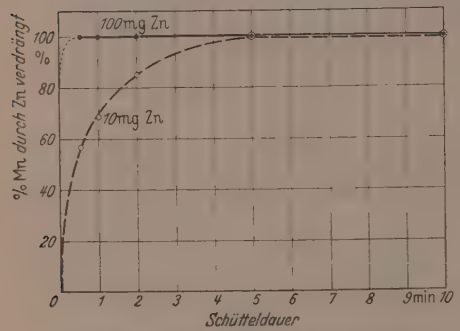


Abb. 2. Austausch Mn—Zn bei großem Nickelüberschuß in der organischen Phase. Oberphase: a mg Zn; pH 5,6. Unterphase: 20 μg [Mn(DDTC)$_2$], 19,8 mg [Ni (DDTC)$_2$] in $CHCl_3$

Mangan steht am äußersten linken Ende der Reihe und sollte demnach durch alle nach rechts hin folgenden Elemente leicht zu verdrängen sein. Wie schon erwähnt, ist der Austausch bereits mit dem auf das Mangan folgenden Zink quantitativ durchführbar, während alle anderen Schwermetalle durch Zink nicht merklich verdrängt werden.

Gottlieb u. Hecht[12] haben nun vor einigen Jahren eine empfindliche photometrische Mangan-Bestimmung mit Formaldoxim beschrieben, bei der größere Mengen Zink in keiner Weise stören. Auf diese Weise war es uns möglich, ein Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mangangehalte in Nickel-Legierungen zu entwickeln, das eine gleichzeitige Bestimmung von Mangan und Magnesium oder Aluminium in der gleichen Einwaage gestattet[9].

Um zu prüfen, ob die Austauschgeschwindigkeit bei sehr großem Fremdmetallüberschuß stark beeinflußt wird bzw. wie groß der Zinküberschuß für die praktische Durchführung der Bestimmung gewählt werden muß, schüttelten wir je 19,8 mg Ni + 20 μg Mn verschiedene Zeiten lang mit bestimmten Zinkmengen.

Man erkennt aus der Abb. 2, daß bei 10 mg Zink* nach 5 min vollständige Verdrängung erreicht ist; bei 100 mg Zink ist der Austausch bereits nach 30 sec quantitativ.

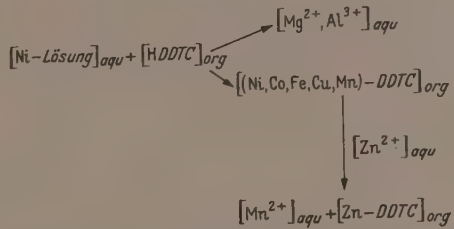
In dem nebenstehenden Formelbild ist das Trennungsschema für die gleichzeitige Bestimmung kleiner Gehalte von Mn, Mg bzw. Al in Nickellegierungen wiedergegeben**.

---

* Bei Zink-Mengen $<$ 10 mg werden die Meßwerte für den Austausch schlecht reproduzierbar. Daher sind für Zink-Mengen $<$ 10 mg keine Kurven in der Abb. 2 eingetragen.

** Einzelheiten zu dieser Bestimmungs-Methode siehe[9, 10].

Die wäßrige Nickellösung von p_H 3—5 wird einige Male mit einer Chloroformlösung der Diäthyldithiocarbaminsäure geschüttelt. Dabei gehen die Schwermetalle Ni, Co, Fe, Cu, Mn als Carbaminate in die organische Phase, während Mg und Al quantitativ in der wäßrigen Phase verbleiben und nun störungsfrei etwa mit Titangelb bzw. mit Aluminon photometrisch bestimmt werden können (bis zu Gehalten von $\approx 0{,}002\,\%$).



Die organische Phase wird zur Entfernung von überschüssigem Reagens mit 2%igem Ammoniak gewaschen und nun mit einer wäßrigen, auf p_H 5,2—5,5 gepufferten Zinkacetatlösung, die 100 mg Zn enthält, 10 min geschüttelt. Dabei wird von den in der organischen Phase vorliegenden Schwermetallen *nur* Mangan quantitativ in die wäßrige Schicht übergeführt, während eine äquivalente Menge Zn in die organische Phase übergeht. In der wäßrigen Phase kann nun das Mangan störungsfrei mit Formaldoxim bestimmt werden.

In der Tab. 3 (S. 34) sind einige Bestimmungen zusammengestellt, die nach dieser Methode durchgeführt wurden. Das Verfahren hat sich in der Röhrentechnik bei der Analysenkontrolle von Kathodenwerkstoffen gut bewährt.

Der mittlere Fehler beträgt im Bereich 0,005—0,1% für Mn $\pm$ 4%, für Magnesium $\pm$ 5%.

Die Methode ist in gleicher Weise anwendbar für die Bestimmung von Mangan in Kobalt- und in Kupfer-Legierungen. Handelt es sich dabei um reine Cu-Mn-Legierungen ohne Beimengungen an Nickel, Kobalt und Eisen, und ist nur Mangan allein zu bestimmen, so wird es in diesem Falle vorzuziehen sein, von vornherein mit einer Lösung von Zinkcarbaminat in Chloroform auszuschütteln, wobei Zn rasch und quantitativ durch Kupfer verdrängt wird, während Mangan in der wäßrigen Phase verbleibt. Bei Nickel- und Kobalt-Legierungen dagegen ist dieser Weg wegen des stark gehemmten Austausches (s. Tab. 2, S. 28/29) Zn—Ni bzw. Zn—Co nicht gangbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich durch die hier erläuterte Arbeitsweise der Verdrängung neue Trennungs- und Bestimmungsmöglichkeiten eröffnen. Sie werden sich besonders dann von Vorteil erweisen, wenn nur wenig Probematerial zur Verfügung steht und

Tabelle 3. *Anwendung der Verdrängung mit Zink zur Mangan-Bestimmung in Nickellegierungen*

mg Ni	zugesetzte Fremdelemente	zugesetztes Mn in µg	gefundenes Mn in µg	zugesetztes Mg in µg	gefundenes Mg in µg	Verdrängung
56,0	5 µg Al; 20 µg Cu, Fe	10,0	9,8	—	—	Ohne Nachwaschen der $CHCl_3$-Auszüge mit NH_3; Verdrängung: 2× mit 10 ml 10%igem Zn-Acetat 10 min
56,0	5 µg Al; 50 µg Fe	20,0	18,8			
56,0	10 µg Al; 50 µg Cu, Fe	20,0	19,3			
56,0	10 µg Al; 50 µg Cu, Fe	10,0	9,9	—	—	
56,0	10 µg Al; 50 µg Fe	5,0	4,8	—	—	
56,0	10 µg Al; 50 µg Fe	5,0	4,8	—	—	
19,8		8,0	7,6		—	Nachwaschen mit 10 ml 2%igem NH_3; Verdrängung: 2× mit je 20 mg Zn 10 min
19,8		10,0	10,2			
19,8		15,0	15,5	—	—	
19,8		10,0	10,4	—	—	Nachwaschen mit 10 ml 2%igem NH_3; Verdrängung: 1× mit 50 mg Zn 10 min
19,8		15,0	14,7			
19,8	—	20,0	20,0	—	—	
19,8		8,0	8,0	8,0	8,0	Nachwaschen mit 10 ml 2%igem NH_3; Verdrängung: 1× mit 100 mg Zn 10 min
19,8		10,0	9,9	10,0	10,3	
19,8		15,0	15,1	15,0	15,4	
19,8	—	10,0	9,7	10,0	10,6	
19,8	—	15,0	15,1	10,0	9,6	
19,8	—	20,0	20,2	10,0	10,0	
42,6	50 µg Fe, Co, Cu	5,0	4,9	6,0	5,4	Nachwaschen mit 10 ml 2%igem NH_3; Verdrängung: 1× mit 100 mg Zn 10 min
42,6	50 µg Fe, Co, Cu	5,0	5,1	6,0	5,7	
42,6	50 µg Fe, Co, Cu	12,0	11,7	10,0	9,4	
42,6	50 µg Fe, Co, Cu	12,0	12,0	10,0	10,4	
42,6	50 µg Fe, Co, Cu	20,0	19,6	15,0	15,0	
42,6	50 µg Fe, Co, Cu	20,0	19,2	15,0	15,0	

gegebenenfalls mehrere Elemente in der gleichen Probe bestimmt werden sollen. Natürlich ist für weitere Anwendungen je nach dem Einzelproblem noch eine Durcharbeitung hinsichtlich des jeweils geeignetsten Lösungsmittels oder eines etwa anders substituierten Carbaminates notwendig.

Zusammenfassung

An Hand von Beispielen werden verschiedene Arbeitsweisen besprochen, mit denen man trotz der geringen Selektivität der substituierten Dithiocarbaminat-Komplexe quantitative analytische Trennungen durchführen kann.

Insbesondere wird auf die Anwendbarkeit der gegenseitigen Verdrängung von Metallen aus ihren Komplexverbindungen hingewiesen. Es werden Messungen zum Metallaustausch im System Wasser/Chloroform mitgeteilt und einige praktische Anwendungen dazu diskutiert.

Herrn Dr. W. Schmidt, Siemens und Halske AG, danke ich auch an dieser Stelle für interessante Diskussionen und wertvolle Hinweise, meinen Mitarbeiterinnen Frl. E. Bauersachs und Frl. M. Witter für die sorgfältige Durchführung der Messungen.

Literatur

[1] Beck, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 188 (1947); vgl. diese Z. **129**, 286 (1949). — [2] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). — [3] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). — [4] Bode, H.: diese Z. **144**, 165 (1955). — [5] Bode, H.: Angew. Chem. **66**, 756 (1954). — [6] Callan, T., u. J. A. R. Henderson: Analyst **54**, 650 (1929); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). — [7] Černichov, Ju. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [8] Delépine, M.: C. R. Acad. Sci. **146**, 981 (1908); Bull. Soc. chim. France **314**, 652 (1908). — [9] Eckert, G.: diese Z. **148**, 14 (1955/56). — [10] Eckert, G.: diese Z. **153**, 261 (1956). — [11] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [12] Gottlieb, A., u. F. Hecht: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 337 (1950); vgl. diese Z. **134**, 46 (1951/52). — [13] Malatesta, L.: Chim. e Ind. (Milano) **23**, 319 (1941). — [14] Malissa, H., u. F. F. Miller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 63 (1953); vgl. diese Z. **143**, 364 (1954). — [15] Martin, A. E.: Analyt. Chemistry **25**, 1260 (1953); vgl. diese Z. **143**, 296 (1954). — [16] Miller, F. F., K. Gedda u. H. Malissa: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 373 (1953); vgl. diese Z. **142**, 381 (1954). — [17] Noddack, W., G. Eckert u. K. Riedel: diese Z. **147**, 417 (1955). — [18] Oosting, M.: Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 528; vgl. diese Z. **154**, 148 (1957). — [19] Pfeiffer, P., H. Thielert u. H. Glaser: J. prakt. Chem. **152**, 145 (1939). — [20] Přibil, R., M. Kobrová u. J. Jeník: Chem. Listy **47**, 842 (1953); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 470 (1954); vgl. diese Z. **144**, 220 (1955). — [21] Sag, G.: Bull. Soc. chim. France, Mém. **16**, 30 (1949); vgl. diese Z. **132**, 141 (1951). — [22] Šedivec, V., u. V. Vašák: Chem. Listy **45**, 435 (1951); vgl. diese Z. **137**, 268 (1952/53). — [23] Šedivec, V. u. V. Vašák: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52). — [24] Vašák, V., u. V. Šedivec: Chem. Listy **45**, 437 (1951); vgl. diese Z. **137**, 224 (1952/53). — [25] Welcher, F. J., Organic Analytical Reagents, Bd. IV New York 1948. — [26] Wickbold, R., diese Z. **152**, 259 (1956). — [27] Wickbold, R., diese Z. **152**, 262, 266, 338, 342 (1956); **153**, 21, 24 (1956).

Dr. G. Eckert, Siemens-Halske AG., München 8, St.-Martin-Straße 76

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Polarographie. In einer Zusammenfassung der Entwicklung der polarographischen Analyse hat J. HEYROVSKÝ[1] u. a. auf die gebogene Quecksilbertropfelektrode nach J. MAŠEK[2] und auf die Capillare mit horizontalem Quecksilberausfluß nach I. SMOLEŇ[3] hingewiesen, die sich beide gut bewährt haben. Es werden ferner die polarographische Analyse nichtreduzierbarer Substanzen als reduzierbare Derivate, die differentielle Polarographie nach J. VOGEL und J. ŘÍHA[4], die Polarographie mit Rechteckimpulsen nach G. C. BARKER und I. L. JENKINS[5] als der empfindlichsten Methode und Anwendungen der Polarographie zur Kontrolle von Zusammensetzungen strömender Flüssigkeiten und Gase erörtert. Schließlich wird auch auf die polarographische Untersuchung der Oxydierbarkeit von Gewebeteilen, auf die Analyse in nichtwäßrigen Medien, auf polarometrische (amperometrische) Titrationen, auf die Chromatopolarographie und vor allem auf die oscillographische Polarographie mit dem Elektronenpolaroskop und dessen Anwendungen eingegangen.

R. E. PARKER und R. N. ADAMS[6] berichten über Versuche zur anodischen *Polarographie von o- und p-Phenylendiamin an der rotierenden Platinelektrode* und bei stetig steigender Stromstärke. Als Kathode wird eine Blei-Bleisulfatelektrode verwendet. Das Potential der Anode wird laufend gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Auch bei dieser abgewandelten Polarographie werden im Bereich 10^{-4}—10^{-5} m Lösungen der Konzentration proportionale Diffusionsströme beobachtet, die auf 2—3% reproduzierbar sind, wenn in ROBINSON-Pufferlösung vom p_H 7,7 gearbeitet wird. Trotzdem die Halbstufenpotentiale bei diesem p_H-Wert die größten Unterschiede besitzen, ist eine quantitative Bestimmung beider Substanzen im Gemisch nur in Ausnahmefällen möglich.

Inverse Polarographie mit stationären Amalgamelektroden. Werden nach A. HICKLING, J. MAXWELL und J. V. SHENNAN[7] Metall-Ionen an einer Quecksilberkathode abgeschieden und mit dieser dann anodische Polarogramme, d. h. also die Stromspannungskurven bei Wiederauflösung des abgeschiedenen Metalls aufgenommen, so entstehen Stufenkurven, die als nützliche Ergänzung zur üblichen Polarographie anzusehen sind. Voraussetzung ist, daß 100%ige Abscheidung erfolgt. — In Abb. 1 ist die Apparatur im Prinzip abgebildet: Zunächst wird zur Abscheidung des Metalls 1 ml der angesäuerten Probelösung im Quecksilbernapf (1 cm^2 Hg-Oberfläche) mit 0,1 A 10 min lang gegen eine Platinanode elektrolysiert. Nach Auswaschen wird die Kathode direkt in das Polarographiergefäß getaucht und als Anode in gesättigter Kaliumsulfatlösung (ggf. Kaliumnitratlösung) gegen eine

---

[1] Analyst **81**, 189—192 (1956). Tschechoslov. Akad. Wiss., Prag.

[2] Radiometer Polarographics **2**, 58 (1952).

[3] Collect. československ. chem. Commun. **19**, 238 (1954); Chem. Listy **47**, 1667 (1953) [Tschechisch]; vgl. diese Z. **142**, 433 (1954).

[4] J. Chim. physique **47**, 5 (1950).

[5] Analyst **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1953).

[6] Analyt. Chemistry **28**, 828—832 (1956). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[7] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 287—295 (1956). Univ. Liverpool (England).

gesättigte Quecksilbersulfatelektrode geschaltet. Im Glassintertiegel in Abb. 1 ist der Innenwiderstand der Zelle höchstens 30 Ohm. Mittels Potentiometer wird zunächst ein stark negatives Potential der Amalgamelektrode eingestellt, das dann Schritt für Schritt erhöht wird. Ein Zusatz von 0,01% Gelatine unterdrückt Maxima und läßt gut konstante Diffusionsströme entstehen, deren Konstanz natürlich auch von der Dauer der Aufnahme einzelner Punkte des Polarogramms abhängt. Die Methode wird an der Analyse von 10^{-4} bis 10^{-6} Äquivalenten Cadmium erläutert. Konzentration und Diffusionsstrom folgen am besten der Beziehung $i = k \cdot c^{1,25}$. Das charakteristische Auflösungspotential und der Diffusionsstrom sind vorzüglich reproduzierbar. Als Vorteil des Verfahrens wird hervorgehoben, daß bei entsprechender Verlängerung der Vorelektrolyse auch äußerst geringe Mengen quantitativ erfaßt werden können: 10^{-5} Äquivalent in 1000 ml bei 5000 min und 10^{-6} Äqivalent in 1000 ml bei etwa 5 Tagen Vorelektrolyse. *Mn, Zn, Pb, Tl* und *Cu* sind auf die gleiche Weise analysierbar, auch *Gemische von Zn-Cd oder Zn-Tl*. Die Genauigkeit des Verfahrens liegt bei 1%. K. Cruse

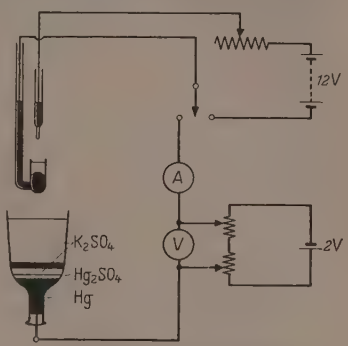


Abb. 1. Vorrichtung zur Polarographie nach Hickling u. Mitarb.

Einen neuen Typ eines polarographischen Mikrogefäßes beschreibt L. Jenšovský[1]. Das Gefäß ist gekennzeichnet durch eine Quecksilbertropfelektrode mit gebogener Capillare nach I. Smoleň[2] und eine Bezugselektrode aus Metalldraht, z. B. Molybdändraht. Diese Bezugselektrode hat ein konstanteres Potential als die sonst angewendete Bodenelektrode aus Quecksilber mit kleiner Oberfläche. Das Gefäß, das in der Originalarbeit abgebildet ist, gestattet in einfacher Weise das Durchleiten von inertem Gas durch die zu analysierende Lösung. 0,1 ml Lösung genügen für eine Analyse. A. Kurtenacker

Über *Potentiostaten* als Hilfsmittel in der Polarographie und bei amperometrischen Messungen sowie über Anwendungsmöglichkeiten und prinzipielle Zusammenhänge (Kenndaten) für solche Geräte berichtete W. Schwarz[3]. Insbesondere wird der Aufbau und die Arbeitsweise eines Potentiostaten beschrieben, der vollelektronisch arbeitet und einen Verstärker der Steilheit 540 Milliamp./V enthält, so daß die Nachregelung weitgehend unverzögert erfolgt. Der hohe Eingangswiderstand des Verstärkers ermöglicht die Verwendung eines Normalelements für die Sollwertvorgabe. Der Potentiostat arbeitet unabhängig von den Widerständen des Elektrolyten und des Außenstromkreises, auch bleibt eine Polarisation der Gegenelektrode ohne Einfluß auf die Potentialeinstellung an der Arbeitselektrode. Das Gerät ist mit einer für polarographische Messungen sehr zweckmäßigen Nullpunktskompensation ausgerüstet. Der maximale Kurzschlußstrom des Gerätes beträgt 7,85 Milliamp. bei $R_i = 1600$ Ohm und einem Verstärkungsfaktor von 850.

[1] Chem. Listy **50**, 398—399 (1956) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten Prag.

[2] Chem. Listy **47**, 1667 (1953); vgl. diese Z. **142**, 433 (1954).

[3] Chem.-Ing.-Techn. **28**, 423—427 (1956). Bundesanst. f. mechan. u. chem. Materialprüfung, Berlin-Dahlem.

Zur bequemen und genauen *Bestimmung von Halbstufenpotentialen in der Polarographie* verwenden R. L. Pecsok und R. W. Farmer[1] einen automatisch arbeitenden elektronischen Kompensationskreis, mit dem eine Genauigkeit von $\pm$ 2 mV erreicht wird, wie durch Bestimmungen des Halbstufenpotentials an Cd- und Pb-Lösungen belegt ist. Funktion und Konstruktion des Gerätes sind auf das ausführlichste beschrieben.

J. W. Grenier und L. Meites[2] haben eine umfassende *Zusammenstellung von polarographischen Halbstufenpotentialen für 28 Metall-Ionen* in folgenden Grundlösungen bekanntgegeben: 1 m und 10 m Kaliumrhodanid-, gesättigte Hydrazinchloridlösung, Hydrazin-Ammoniak-Ammoniumchloridlösung (je 1 m), Hydrazin-Natronlauge (je 1 m), 10 m Natronlauge, Pyridin-Pyridinchloridlösung (je 0,1 m), Pyridin-Natronlauge (je 1 m) und an Natriumpyrophosphat gesättigte 1 m Natronlauge. Die Tabellen enthalten darüber hinaus Angaben über Charakteristica der Stufen, über die wahrscheinlichen Reduktionsprodukte und über die Reversibilität der Reduktionsreaktionen.

F. T. Eggertsen und F. T. Weiss[3] haben systematisch die *Halbstufenpotentiale bei der polarographischen Oxydation von Redoxindicatoren* (Benzidin-, 4-Aminodiphenylamin- und p-Phenylendiaminderivate) bei p_H 9,4 und in Wasser-Aceton-Lösung 1 : 1 an der stationären Platinelektrode bestimmt und diese Oxydationspotentiale mit der Farbänderung verglichen, die die Indicatoren bei Oxydation (mit Wasserstoffperoxyd) erfahren. Es zeigt sich, daß die Farbänderung durch eine vorgegebene Menge an Oxydationsmittel in engem Zusammenhang mit dem Oxydationspotential steht und daß ein niedriges Oxydationspotential einer starken Farbintensität entspricht. Die Versuche sind in $5 \cdot 10^{-4}$ m Indicatorlösung in 0,05 m Kaliumphosphatpufferlösung (50% Aceton) ausgeführt an mit Salpetersäure und Chromsäure gereinigten Platinmikroelektroden (6 mm lang) und nach Befreien von Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff. Polarisiert wird mit 25—40 mV/min. Die Potentiale werden gegen die Kalomelelektrode gemessen und sind auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen angegeben. Die Farbänderung wird spektralphotometrisch verfolgt. Der Einfluß der Struktur der Indicatoren auf das Oxydationspotential wird diskutiert. K. Cruse

Kinetische Methoden der quantitativen Analyse. K. B. Jacimirskij und L. P. Afanasjeva[4] beschreiben in Fortführung früherer Arbeiten[5] ein kinetisches Verfahren zur *Bestimmung geringer Molybdänmengen*. Jodide werden durch Wasserstoffperoxyd langsam zu J oxydiert, die Reaktion wird durch Molybdänspuren beschleunigt, das ausgeschiedene J kann mit Stärke (Blaufärbung) nachgewiesen werden. Zur Untersuchung wurden die Reaktionsteilnehmer in folgenden Endkonzentrationen vermischt: 0,0002 m KJ, 0,08 m H_2SO_4, 0,001 m H_2O_2, Ammoniummolybdat $1{,}7—8{,}7 \cdot 10^{-8}$ g Mo/ml. 3 min nach dem Vermischen der Lösungen wurde bei etwa 553 mμ (Lichtfilter) photometriert. Die Versuche, bei 20—21 ° C

[1] Analyt. Chemistry **28**, 985—989 (1956). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 482—494 (1956). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1008—1011 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[4] Ž. anal. Chim. **11**, 319 –322 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. technolog. Inst. Iwanowo.

[5] Jacimirskij, K. B. · Ž. anal. Chim. **10**, 339, 344 (1955) [Russisch]; vgl. diese Z. **152**, 447 (1956).

durchgeführt, ergaben eine Proportionalität der Geschwindigkeit von den Konzentrationen des Molybdäns und der Schwefelsäure (geradliniger Verlauf der Eichkurven). Co, Ni, Cu, Ca, Mg, Mn, Zn, Cr^{III} beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich, wenn sie gegenüber dem Molybdän in 520 –1330facher Konzentration vorliegen. Vanadat und Wolframat beschleunigen, Cd, Hg^{II}, Phosphat verlangsamen die Reaktion. In Gegenwart von Arsenat und Silicat kommt es überhaupt nicht zur Jodausscheidung (das könnte zu einem Nachweis von Arsenat- und Silicatspuren führen). Die Bestimmung des Mo ist somit im Konzentrationsgebiet 1,8—9,1 · 10^{-7} m möglich und nur die stets vorhandenen Silicatspuren verhindern die Bestimmung in noch geringeren Konzentrationen. Die Reproduzierbarkeit beträgt ± 10%. A. v. Wilpert

Die Entwicklung der Ultramikroanalyse in der Vergangenheit, das gegenwärtige Stadium und die Möglichkeiten ihrer Weiterentwicklung sind Gegenstand einer ausführlichen Betrachtung von C. L. Wilson[1]. Die Begründung der Mikrochemie kann man etwa in die Zeit um 1910 legen, wenn auch im vergangenen Jahrhundert schon viel Pionierarbeit geleistet wurde. Diese sich von den klassischen Methoden unterscheidende Mikrochemie umfaßte den weiten Bereich nach der gegenwärtigen Einteilung von Halbmikro bis Ultramikro. Die Ultramikroanalyse kann als ein Verfahren zur Bestimmung von Proben der Größenordnung von 10^{-5} g oder 10^{-3} ml angesehen werden. Heute sind jedoch schon sehr viele Methoden in Anwendung, deren Empfindlichkeit weit unter dieses Gebiet reicht; deshalb soll der Ultramikroanalyse mit der Angabe der Größenordnung keine untere Grenze gesetzt werden. Der Verf. legt die Entwicklung qualitativer und halbquantitativer Methoden, wie auch die gravimetrischer und maßanalytischer Verfahren im Ultramikromaßstab im Überblick dar und geht auf die Betrachtung möglicher Weiterentwicklungen ein. Die Möglichkeit einer Erhöhung der absoluten Menge von 10^{-5} g auf 10^{-4} g ist deshalb von großer Bedeutung, weil dadurch eine ähnliche Erleichterung der schwierigen Arbeitstechnik zu erreichen wäre, wie sie beim Übergang von Mikro- zu Halbmikromethoden bereits erzielt wurde. Dann würde diese Technik, die bisher nur von sehr wenigen Spezialisten beherrscht wird, auch in normalen Laboratorien weitgehend Einzug halten. H. Specker

Die amperometrische Titration von mehreren Metallen mit Äthylendiamintetraessigsäure in einer einzigen Probe läßt sich nach C. N. Reilley, W. G. Scribner und C. Temple[2] ausführen, wenn nicht allein bei konstantem, auf den kathodischen Diffusionsstrom der Metall-Ionen abgestimmtem Potential titriert wird, sondern wenn auch entsprechend der anodische Diffusionsstrom der Äthylendiamintetraessigsäure ausgenutzt wird. Ein Gemisch von *Wismut, Calcium und Blei* läßt sich so z. B. direkt mit Äthylendiamintetraessigsäure an der Quecksilbertropfelektrode amperometrieren, wenn zunächst Bi bei einem p_H-Wert 2, dann das Pb bei p_H 4 und zuletzt bei einem p_H-Wert 8 das bis dahin noch nicht komplex gebundene Ca amperometriert wird. Die geeigneten Potentiale werden in Polarogrammen ermittelt, ihre Abhängigkeiten werden eingehend behandelt. Bei einem Gehalt von 0,005% Gelatine wird das Maximum bei der Bi-Bestimmung unterdrückt, so daß die Amperometrie bei — 0,25 V einwandfrei gelingt. Da der Diffusionsstrom des Bi-Komplexes die Pb-Analyse bei — 0,55 V stört, wird er durch erhöhten Gelatinezusatz (0,033%) unterdrückt. Das Gemisch von je 0,25 mMol Bi, Pb und Ca wird am besten mit Chloressigsäure auf den p_H-Wert 2 eingestellt, zur Pb-Bestimmung mit festem Natriumacetat und Ammoniak (1 : 1) auf p_H 4 und dann weiter mit Ammoniak bis zu p_H 8 versetzt. Zur Ca-Bestimmung bei p_H 8 wird

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 91—103. Queen's Univ. Belfast (Irland).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 450—454 (1956). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

die Zunahme des Diffusionsstromes bei + 0,05 V durch überschüssiges Reagens verwendet. Es muß laufend unter Stickstoff gearbeitet werden. — Analog kann auch *Eisen(III)* in 0,8 m Essigsäure bei — 0,1 V vor *Mangan* bei + 0,2 V amperometriert werden, wenn die Lösung 0,2 m an Natriumacetat ist und 0,008% Gelatine enthält. *Kupfer(II)* wird in 0,1 m Ammoniak-Ammoniumnitratlösung bei — 0,25 V vor *Calcium* bei 0,0 V (0,008% Gelatine) analysiert. Die Fehler der Analysen liegen unter 1%. Chlor-Ionen führen zu Fehlresultaten, da dann die anodische Stufe verändert wird. Die Bestimmung der Komplexkonstanten für 15 Kationen ist genau beschrieben. K. Cruse

Potentiometrische Ultramikrotitration. E. Bishop[1] hat eine Reihe von Ultramikroanalysen durch eine potentiometrische Titration an Redoxsystemen ausgeführt, bei der die Polarisation zweier Metallelektroden bei Elektrolyse mit äußerst geringem Stromfluß als Indicator dient. Ähnlich der Dead stop-Titration werden 2 Volt-Batterie, Elektrolysiergefäß und ein Widerstand von 400—1000 Megohm in Reihe geschaltet und im Verlauf der Titration die Änderungen verfolgt, die sich in der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden zu erkennen geben, wozu ein höchstohmiges p_H-Meter verwendet wird. Das Titriergefäß in Abb. 1 ist mit 1 mm langen, 0,07 mm dicken Platinelektroden im Abstand von 0,5 mm ausgestattet, zwischen denen ein Strom von $1—5 \cdot 10^{-9}$ A fließen darf, da der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt dann optimal ist. Arbeiten beide Elektroden reversibel, so ist der Äquivalenzpunkt durch eine sehr steile Spannungsspitze ausgezeichnet, erfolgt nur reversible Reduktion, so fällt die Potentialdifferenz im Äquivalenzpunkt stark ab und umgekehrt bei nur reversibler Oxydation. An *Titrationen von Eisen(II) mit* Ce^{IV}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{--}$ und VO_3^-, von *Thallium(I), Arsen(III)* und *Hydrazin* mit BrO_3^- und von Jod mit As^{III}, Sb^{III} und $S_2O_3^{2-}$; Cu^{II} mit J^- und $S_2O_3^{2-}$ wird gezeigt, daß die Genauigkeit der Titration von 0,5 µl-Proben derjenigen im Makromaßstab gleichkommt: 0,0006 Mikroval werden auf 1% genau erfaßt. K. Cruse

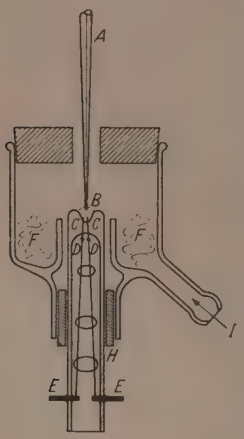


Abb. 1. Titriervorrichtung nach Bishop. *A* Bürette, *B* Lösung, *C* und *D* Elektroden mit Einschmelzung, *E* Stromzuführung, *F* Watte, angefeuchtet, *H* Gummidichtung, *I* Einlaß für Stickstoff

Oxydation von Platinelektroden bei potentiometrischen Redoxtitrationen. J. W. Ross und I. Shain[2] führen die zeitlichen Potentialänderungen bei potentiometrischen Redoxtitrationen an Platinelektroden auf eine langsame Oxydation der Elektrodenoberfläche zurück und erläutern diesen Effekt an automatischen Titrationen von Eisen(II) mit Dichromat bzw. Cer(IV) in 1 n Schwefelsäure und Rücktitrationen mit Eisen(II)-lösung nach 5 min. Zwischen den Titrierkurven der Hinreaktion an kathodisch vorpolarisierter Elektrode und der Rücktitration treten deutliche Hysteresen auf, d. h. auch Verschiebungen des scheinbaren Äquivalenzpunktes, die bei 0,01 n Lösungen 0,20 ml, bei 0,1 n Lösungen 0,10 ml entsprechen. Die Unterschiede werden auf eine langsamere Oxydation in der verdünnteren Lösung zurückgeführt. K. Cruse

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 619—629. Univ. Exeter, Devon (England).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 548—551 (1956). Univ. Madison, Wis. (USA).

Hochfrequenztitrationen. A. H. Johnson und A. Timnick[1] berichten über eine Verbesserung der Anordnung für Hochfrequenztitrationen nach K. Anderson, E. S. Bettis und D. Revinson[2], die vor allem darin besteht, daß die Induktionsspule im Schwingkreis durch einen $\lambda/2$-Stab aus Koaxleitung in Haarnadelform ersetzt ist und daher bei 120 MHz gearbeitet werden kann. In der verwendeten kapazitiven Meßzelle aus Polyäthylen (6 cm Durchmesser, 8,5 cm Höhe) lag der empfindliche Anzeigebereich, über die Blindkomponente gemessen, zwischen 0,005 und 0,08 m Kochsalzlösung. Wird an Stelle der Frequenz über die Wirkkomponente gemessen, so wird dieser Bereich bis zu 1 m NaCl-Lösung erweitert (Beobachtung des Gitterstromes der Schwingkreisröhre mit einem Sargent-Polarographen bei vorgelegter Spannung von 1 V). Mit dem in allen Einzelheiten genau beschriebenen Gerät wurden acidimetrische und Fällungstitrationen ausgeführt, aus denen die Zuverlässigkeit des Gerätes vorteilhaft hervortritt. K. Cruse

V. P. Ieršov, V. L. Pokrovskaja, V. A. Zarinskij und D. I. Koškin[3] verwenden für Hochfrequenztitrationen eine Apparatur mit Generator für 36 mHz[4]. In Beispielen wird gezeigt, daß die Ergebnisse der hochfrequenten *alkali-acidimetrischen* Titrationen mit denen der üblichen (Indicator Phenolphthalein) völlige Übereinstimmung zeigen. Es folgen Beispiele zur Bestimmung der *Verseifungszahlen*; hier wurden Kolophonium und Ricinusöl in Benzol gelöst, mit Alkali verseift. Die erhaltenen Verseifungswerte lagen bei der hochfrequenten Titration viel näher am theoretischen Wert als die stark streuenden der üblichen Titrationen, die bei dunkelgefärbten Lösungen Differenzen von 10—15% zeigten. Auch die elektrometrische Titration war durch die ausfallenden Niederschläge und rasche Verunreinigung der Elektroden nicht gut anzuwenden und ergab zu niedrige Resultate. Am Schluß werden Beleganalysen zur Bestimmung von *Phenolen* und *Kresolen* angeführt. Die direkte Titration der Phenole ergab nur eine Genauigkeit bis auf $\pm$ 4%, daher wurden die Phenole erst mit Alkali umgesetzt und dann mit Säure hochfrequent zurücktitriert, wobei der Fehler auf $\pm$ 1,6% gesunken war. Auch Kresole lassen sich nach Behandlung mit Alkali gut titrieren, die Fehler übertrafen nicht $\pm$ 0,6%; einer Beimengung von Phenolen bei den Kresolen entspricht eine geringe stufenförmige Erhöhung der Ausschläge des Mikroamperemeters, mit deren Ausmessung diese Beimengung neben den Kresolen im selben Titrationsgang ermittelt werden kann. A. v. Wilpert

Interferometrische Volumetrie. F. Burriel-Martí und M. Claver-Aliod[5] beschreiben die Grundlagen eines Analysenverfahrens, bei welchem die Bestimmung des Äquivalenzpunktes mit Hilfe des Interferometers von R. Jounard (Firma A. Jobin und G. Ivon) erfolgt. Die Messungen ergeben direkt die Differenz der Brechungszahlen n-n′ von Lösung und zugefügtem Reagens, wobei die angewandte Temperatur keine Fehlerquellen ergibt. Trägt man die Werte von n-n′ gegen die zugesetzten Milliliter Maßflüssigkeit auf, so ergibt sich eine Kurve, deren Maximum dem Äquivalenzpunkt entspricht. Es genügt, 2 Messungen vor Erreichen des Äquivalenzpunktes und 2 Messungen nach seinem Überschreiten durchzuführen. Als Anwendungsbeispiele sind Chloridbestimmungen von 0,1 n bis 0,000001 n Lösungen beschrieben, die sich mit guter Genauigkeit und in kurzer Zeit durchführen lassen.

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 889—892 (1956). Univ., East Lansing, Mich. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **22**, 743 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 139—143 (1956) [Russisch]. Inst. für plast. Materialien, Vernadsky-Inst. Moskau.

[4] Zarinskij, V. A., u. D. I. Koškin: Ž. anal. Chim. **10**, 111 (1955).

[5] Inform. Quím. analít. **10**, 39—49 (1956). Inst. de Edafologia del C.S.I.C., Madrid (Spanien).

Bei höheren Konzentrationen (um 0,1 n) setzt man Agar-Agar als Schutzkolloid zu, bei niederen Konzentrationen ist das nicht notwendig. Das Verfahren eignet sich zur *NaCl-Bestimmung im Boden.* IRMGARD PFITZER

Eine Übersicht über die komplexometrische Maßanalyse gibt HÄBERLI[1]. Nach Besprechung der Grundlagen der Methode der verschiedenen Titrationsarten und der Metallindicatoren (Eriochromschwarz T, Murexid, Phthaleinpurpur, Brenzcatechinviolett, α-Pyridyl-β-azonaphthol (PAN), Variaminblau B, 3,3′-Dimethylnaphthidin) werden einige wichtige Einzelbestimmungen (Fe^{III} mit Tiron, Sr und Ba mit Phthaleinpurpur, Bi, Th mit Brenzcatechinviolett), sowie Titrationen in Gemischen (selektive Maskierung von Kationen, selektive Isolation von Kationen) behandelt. Den Abschluß bilden Anwendungsbeispiele (Bestimmung der Wasserhärte, pharmazeutische Analyse, Metallurgie, Physiologie, weitere Anwendungsgebiete). Literaturzitate werden nicht gebracht. A. KURTENACKER

Über systematische und zufällige Fehler der chemischen Analyse stellt V. V. NALIMOV[2] Betrachtungen an. Zieht man nur die Fehler der Reproduzierbarkeit und solche systematische Fehler in den Beurteilungsbereich, deren Ursache bekannt ist, so ist die Fehlerberechnung sehr einfach. Das ist jedoch nur im Gebiet elementarer Messungen möglich. Die chemische Analyse umfaßt verwickeltere Vorgänge, bei denen nicht nur zufällige Fehler der Reproduzierbarkeit sondern auch zufällige Fehler entstehen, die der Eigenheit der chemischen (manchmal auch der phasischen) Zusammensetzung entspringen. Es gibt Fälle, in denen zufällige Fehler als systematische und umgekehrt zu werten sind. Der mathematischen Behandlung sind nur die zufälligen Fehler zugänglich, die Untersuchung der Fehlerursachen wird aber derart umfangreich, daß ihre praktische Anwendung nur in einzelnen Fällen möglich ist. Die Untersuchung der Verteilungsgesetze der (zufälligen) Fehler führt zu einer größeren Anzahl von Unbekannten bei der chemischen Analyse, als gemeinhin angenommen wird. Man kann sich daher nur auf den praktischen Fall beschränken: Wie sind die Standard-(Vergleichs)proben bei Analysenkontrollen anzuwenden, unter welchen Bedingungen geben sie verläßliche Fehlergrenzen, wann können prinzipiell verschiedene Bestimmungsverfahren einander nützlich ergänzen und endlich, wie weit können die Besonderheiten der chemischen und phasischen Zusammensetzung der Proben uns zur Aufdeckung der eigentlichen Fehlerursachen führen. A. v. WILPERT

Verreibemethode der qualitativen Analyse. E. P. OŽIGOV, M. A. RAFIENKO und L. K. IVANENKO[3] wenden in Fortführung früherer Untersuchungen[4] das Verfahren von P. M. ISAKOV[5] zum *Nachweis von Blei* in Erzen an, die eine große Zahl von Elementen enthalten: man zerreibt das Mineral zuerst mit Kaliumhydrogensulfat, anschließend mit Kaliumjodid. In Gegenwart von Pb tritt gelbe Färbung auf. Die Empfindlichkeit wird durch Zusatz von einem oder mehreren Tropfen Wasser gesteigert, mehr noch durch 1—2 min Erhitzen auf einer kleinen elektrischen Heizplatte. Man kann mit diesem Verfahren noch 0,0002% Pb nachweisen (mit K_2CrO_4 nur 0,04%). Die untersuchten Mineralien enthielten das Blei als PbS (von über 10 bis hinab zu zehntausendstel Prozent); die Empfindlichkeit des Nachweises wurde durch Zumischen von amorpher SiO_2 geprüft.

[1] Chemiker-Ztg. **80**, 338—343 (1956). Zofingen.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 341—350 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 361—362 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. der Wiss. UdSSR, Fernostzweigstelle.

[4] OŽIGOV, E. P.: Ž. anal. Chim. **8**, 175 (1953); vgl. diese Z. **144**, 39 (1955).

[5] Qualitative Analyse der Erze und Mineralien nach dem Verfahren des Zerreibens von Pulvern [Russisch] 1953; vgl. diese Z. **136**, 440 (1952).

Den Fluornachweis in Mineralien und Erzen nach dem Verreibeverfahren gründet E. P. Ožigov[1] auf die Reaktion mit Eisen(III)-rhodanid. Man zerreibt das Mineral zunächst mit $KHSO_4$, fügt sodann ein wenig (5—6 mg) $FeCl_3$ sowie 2—3 Kriställchen (8 mg) KSCN oder NH_4SCN hinzu und zerreibt erneut: im Beisein von Fluor wird das entstehende Fe-Rhodanid entfärbt, und zwar bis zum Gehalt von Zehntel Prozenten an F (beim Gehalt von hundertstel Prozenten an F bleibt eine kaum erkennbare rosa Färbung zurück). Die Empfindlichkeit des Nachweises wurde durch Verdünnen des Minerals mit amorphem SiO_2 geprüft. CaF_2 liefert die Entfärbung am schwierigsten, BaF_2 etwas weniger schwierig. Im Beisein größerer Mengen von Sulfiden kann die Entfärbung auch ohne Gegenwart von F erfolgen. A. v. Wilpert

Schmelzreaktionen mit Zinkchlorid ermöglichen nach F. Feigl und A. Caldas[2] eine Reihe empfindlicher Nachweise in der anorganischen Tüpfelanalyse. Zinkchlorid spaltet in der Schmelze Chlorwasserstoff in so reaktionsfähiger Form ab, daß Silicate glatt aufgeschlossen, schwer angreifbare Metalloxyde in lösliche Chloride übergeführt werden. Mit Niobpentoxyd ergibt sich eine charakteristische Redoxreaktion. — *Nachweis von Calcium und Magnesium in Silicaten.* Man verdampft ein wenig der feingemahlenen Probe in einem Quarztiegel oder Platinlöffel mit 1 Tr. 50%iger Zinkchloridlösung zur Trockne, erhitzt zur Schmelze, spült nach dem Abkühlen mit 2 Tr. heißer Salzsäure (1 : 20) [bei Gegenwart von Blei (Bleiglas) mit CO_3^{2-}-freiem Ammoniak] in ein konisches Reagensglas und zentrifugiert. In der überstehenden klaren Flüssigkeit erfolgt der Ca-Nachweis mit 1 Tr. 0,2%iger Natriumrhodizonatlösung und 3 Tr. konz. Ammoniak (violetter Niederschlag oder Violettfärbung), der Mg-Nachweis unter Zusatz von KCN zur Maskierung von Zink mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 mg p-Nitrobenzolazo-α-naphthol in 100 ml 2 n Alkalilauge (blauer Niederschlag oder blaue Lösung). Die Erfassungsgrenzen sind 1 μg Ca, bzw. 0,2 μg Mg. — *Kalium, Eisen(II), Nickel in Silicaten oder silicatfreien Mineralen* (Wolframit, Ilmenit, Chromit, Columbit usw.). Man mischt das feingepulverte Mineral mit Zinkchlorid und schmelzt wie oben in einem Pt-Löffel oder einfacher in einer Platindrahtöse. Zum K-Nachweis läßt man die Schmelze in einigen Tropfen Wasser zerfallen, zentrifugiert und prüft die klare Lösung mit 1 Tr. 1%iger Lösung von Natriumtetraphenyloborat auf etwa entstehende Trübung (Empfindlichkeit 1 μg K). Für den Fe^{II}-Nachweis löst man die Perle unmittelbar in 1—2 Tr. 2%iger Lösung von α, α′-Dipyridyl oder α, α′-Phenanthrolin und macht ammoniakalisch. 0,03 μg Fe^{II} geben noch deutliche Rotfärbung. Der Ni-Nachweis erfolgt in der Lösung der Schmelze in einigen Tr. warmem Wasser mit Dimethylglyoximlösung und Ammoniak. Anwesendes Eisen(II) wird vorher mit H_2O_2 oxydiert und nach Fällung mit Ammoniak als $Fe(OH)_3$ abfiltriert. — *Nachweis von Niob neben Tantal.* Man entfernt zunächst etwa anwesende Oxyde von Mo, W oder V durch Behandeln mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und schmelzt dann den Niederschlag in einer Mikroeprouvette mit einigen Zentigrammen Zinkchlorid. Eine blaue bis blauschwarze Schmelze (NbO_2) zeigt Niob an. 10 μg Nb werden neben 100 mg Ta sicher erkannt. Die Oxyde von Ti, Zr, Th usw. stören nicht.
K. Machner

Die Ringofenmethode zur Durchführung qualitativer und halbquantitativer Mikroanalysen und *zur Extraktion für Flüssigkeiten und feste Stoffe* beschreibt H. Weisz[3] in einer neuen Veröffentlichung, deren wesentlicher Inhalt mit dem der früheren Mitteilungen[4] übereinstimmt. Hildegard Pluskal

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 363—364 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1310—1316. Minist. Agricult. Rio de Janeiro.
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 667—681. Techn. Hochsch. Wien.
[4] Weisz, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376, 460; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955).

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Über die Identifizierung von Ozon in der Atmosphäre* berichten F. E. Littman und C. W. Marynowski[1]. In der Atmosphäre von Los Angeles hat man schon vor längerer Zeit einen stark oxydierend wirkenden Bestandteil in der Menge von 0—60 Teilen je 100 Millionen Teile Luft festgestellt, ohne einwandfrei sicherstellen zu können, ob es sich um Ozon handelt. Die Verff. führen nun diesen Beweis durch Anwendung eines von J. L. Edgar und F. A. Paneth[2] für einen ähnlichen Zweck ausgearbeiteten Verfahrens. Dieses besteht darin, daß das Ozon durch Adsorption an Silicagel bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs angereichert wird. Die adsorbierten Gase werden dann in eine Küvette übergetrieben, in der man das Ultraviolettspektrum aufnimmt. Der Vergleich mit den Spektren synthetischer Ozon-Sauerstoffgemische ergibt eindeutig, daß Ozon vorliegt. Seine Menge entspricht 30—45% des gesamten oxydierend wirkenden Gases. Das Verfahren ist im Original ausführlich beschrieben. A. Kurtenacker

I. B. Kogan[3] gibt Verfahren an, um *Schwermetalle in der Luft von Industrieunternehmungen* polarographisch an rotierenden festen Elektroden zu bestimmen. Es wird ein selbstregistrierender Polarograph verwendet. Die Mikrokathode besteht aus einem Pt-Draht mit angeschmolzenem Silbertropfen, als Anode dient ein Ag-Blech. Beide Elektroden werden vor jeder Bestimmung durch Eintauchen in Quecksilber amalgamiert. Während der Analyse werden sie mit 700—800 Umdrehungen/min rotiert. — *Bestimmung von Cadmiumoxyd.* Die Luftprobe wird in einen 5 l-Kolben eingesaugt, mit 0,2 n Salpetersäure 30 min geschüttelt, die Lösung (einigemal mit Wasser) trockengedampft und in der Grundlösung (2 n NH_4OH) unter Zusatz von 0,2 g Natriumsulfit nach 10 min bei — 0,51 V polarographiert. — *Zink- und Kupferoxyd.* Probeentnahme und Vorbereitung geschehen wie beim CdO. Auf dem Polarogramm (Grundlösung 0,2 n NH_4OH) treten sehr deutlich getrennt die Stufen von Kupfer ($E^1/_2$ = —0,4 V) und Zn ($E^1/_2$ = — 1,2 V) auf. — *Mangan.* Die Luft wird durch ein Rohr geleitet, in dem sich mit 5%iger Salpetersäure getränkte Watte befindet. Die Watte wird hierauf getrocknet, verascht, die Asche in 1 ml konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung 2mal trockengedampft und nach 10—15 min langem Einleiten von H_2 polarographiert, Grundlösung ist 0,2 n KSCN-Lösung. — *Chromate.* Zur Probeentnahme werden 50—100 l Luft mit der Geschwindigkeit 5—10 l/min durch ein Absorptionsrohr (Einlage Filtrierpapier) hindurchgeleitet, das Papier wird anschließend mit Wasser gewaschen und die Lösung eingedampft. 1 ml der Prüflösung wird mit 0,1 n NaOH alkalisch gemacht, mit 0,2 g Na_2SO_3 versetzt und nach 10 min Wartezeit bei 0,9—1,0 V polarographiert. — Die Empfindlichkeit der Nachweise beträgt in allen Fällen 1—2 μg in 2 ml Flüssigkeit, die Bestimmungsfehler liegen bei 10—15%. A. v. Wilpert

Eine Apparatur zur kontinuierlichen Bestimmung von Nickelcarbonyl in der Luft wurde von J. E. McCarley, R. S. Saltzman und R. H. Osborn[4] entwickelt. Die Luft wird über eine auf 350° C erhitzte Glasplatte geleitet, wobei sich auf der

[1] Analyt. Chemistry 28, 819—825 (1956). Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif., (USA).

[2] J. chem. Soc. (London) **1941**, 511.

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 313—318 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ukrain. Zentralinst. für Arbeitshygiene und Berufserkrankungen, Charkow.

[4] Analyt. Chemistry 28, 880—882 (1956). Hercules Powder Co., Wilmington, Del.

Oberfläche feste Nickelverbindungen abscheiden, deren Menge durch die Änderung der Reflexion von polarisiertem Licht bestimmt werden kann. Die Intensität des reflektierten Lichts wird mit einem Photometer gemessen, welches direkt auf ppm Nickelcarbonyl geeicht ist. Durch Drehen der Glasplatte mit einem Motor wird eine gleichmäßig verteilte Abscheidung erreicht. Die Methode eignet sich zur Messung von 0,05—4 ppm Nickelcarbonyl mit einer Genauigkeit von etwa 20%. Auch Eisencarbonyl und andere metallorganische Verbindungen, wie Bleitetraäthyl können damit bestimmt werden. G. Denk

Zur automatischen Bestimmung und Registrierung kleiner atmosphärischer Gehalte an gasförmigen organischen Substanzen (0,1—10 ppm), insbesondere von *Paraffinen, Olefinen, aliphatischen Aldehyden und Ketonen* benutzen F. E. Littman und J. Q. Denton[1] ein handelsübliches, nicht dispersives UR-Analysengerät (URAS-Prinzip), an welchem zur Erzielung ausreichender Empfindlichkeit einige Veränderungen vorgenommen wurden, nämlich 1. Verdopplung der Brennspannung der Lichtquelle von 8 auf 16 V und damit höhere UR-Intensität — die Lichtquelle wurde durch Wasserkühlung gegen Überhitzung gesichert; 2. die Unterbrecherscheibe wurde aus Polyäthylen an Stelle von Metall hergestellt; 3. die normalen 27 cm-Küvetten wurden durch solche von 290 cm Länge ersetzt. Durch diese Maßnahmen wurde die Empfindlichkeit so gesteigert, daß das Anzeige- bzw. Registrierinstrument bei 14 ppm Butan Vollausschlag gab (ursprünglich bei 500 ppm Propan). Außerdem wird dadurch die relative Höhe der Untergrundschwankungen vermindert. Meßgrundlage ist die UR-Absorption der C-H-Schwingungen. Das Gerät und der angeschlossene Verstärker arbeiten mit einer Frequenz von 20 Hz, entsprechend der Umdrehungszahl des Unterbrechers. Außer zur Aufteilung des Strahlenganges in Meß- und Vergleichsstrahl werden keinerlei Elemente zur Lichtführung verwendet. Die Küvetten sind in üblicher Weise angeordnet: erst Filterküvetten zur Eliminierung störender, überlappender Absorptionsbanden (CO, CO_2), dann Meß- bzw. Vergleichsküvetten, dann Empfängerkammern. Diese sind als Membrankondensatoren ausgebildet, deren Tantalmembran mit einer engen Durchbohrung zum Ausgleich statischer Druckdifferenzen versehen ist. Der Meßkondensator liegt auf konstantem negativen Potential, der Vergleichskondensator auf einem variablen positiven Potential, das vom Verstärkerausgang kommt. Die Empfängerausgänge sind gegeneinander geschaltet, so daß die algebraische Summe ihrer Wechselspannungen verstärkt wird. Sie liefert nach Gleichrichtung und abermaliger Verstärkung die Polarisationsspannung für den Vergleichskondensator, die automatisch so hochgesteuert wird, daß die Summe der Signale der beiden Empfänger Null wird. Die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Empfängerkondensatoren gibt dann den Konzentrationsmeßwert an, der im Anzeigeinstrument registriert wird. Die Ansprechzeit ist etwa 1 min. Als Empfängergas wurde Argon mit 5% Propan verwendet. Dies Gemisch ist zwar weniger empfindlich als eine Argon-Äthanmischung, reagiert aber weniger stark auf die UR-Absorption des im Analysengas enthaltenen Wassers. Größere Propangehalte im Empfängergas vermindern die Empfindlichkeit, kleinere erhöhen die Untergrundschwankungen. Zur Herstellung des Vergleichsgases wurde ein Teil des Analysengases abgezweigt und nach katalytischer Verbrennung der organischen Anteile an Edelmetallkontakten mit konstanter Geschwindigkeit durch die Vergleichsküvette geführt. Zur Eichung wurden definierte Butan-Luftgemische benutzt, die mit einer besonderen Mischeinrichtung hergestellt wurden. Die Meßwerte hängen in erster Linie von der Zahl absorbierender C-H-Bindungen ab. Für sämtliche Paraffine gilt eine gemeinsame lineare Eichkurve. Ebenso haben die Olefine, die Aldehyde und Ketone jeweils eine Eichgerade. Die

[1] Analyt. Chemistry 28, 945—949 (1956). Stanford Res. Inst., Pasadena, Calif.

Methode läßt eine Unterscheidung der einzelnen Komponenten nicht zu. Die Meßergebnisse werden als Butan angegeben. H. SPECKER

Bestimmung von Quarz in atembaren Stäuben. G. NAGELSCHMIDT[1] berichtet über gemeinsame Versuche mehrerer Laboratorien, Quarz neben Silicaten in atembaren Stäuben (etwa $< 7\,\mu$) zu bestimmen. Geprüft wurden 3 Methoden, nämlich Aufschluß mit Schwefel- oder Phosphorsäure, Röntgenstrahlbeugungsanalyse und thermische Analyse. Die Ergebnisse variieren mit der Größe der Quarzteilchen. Der chemische Aufschluß und die Röntgenanalyse liefern annähernd gleiche Werte (Abweichungen um 7—8 abs.%), jedoch sind die Schwankungen bei den chemischen Verfahren geringer. Die thermische Analyse, bei der die Umwandlung von β- nach α-Quarz bei 570° C gemessen wird, führt zu niedrigeren Ergebnissen. — Zum Schluß wird eine abgeänderte Methode für den Schwefelsäureaufschluß beschrieben: 0,15 g der bei 105° C getrockneten Probe erhitzt man mit 9 ml 0,25 n Salzsäure im Platintiegel zum Sieden, um die Carbonate zu zerstören, zentrifugiert, spült in den Platintiegel zurück und dampft zur Trockne ein. Nach dem Abkühlen erhitzt man mit 6 ml 9 n Schwefelsäure bis eben weiße Nebel entweichen, wobei die Temperatur 200° C nicht überschreiten soll. Man läßt wieder abkühlen, gibt 30 ml Wasser hinzu, zentrifugiert, spült wieder zurück, wiederholt den Aufschluß mit Schwefelsäure, zentrifugiert und dampft wieder zur Trockne ein. Zum Rückstand gibt man eine Pufferlösung (37 g Na_2CO_3 + 10 g NaOH im Liter) bis zum Umschlag von Methylrot und dann noch weitere 9 ml, erhitzt zum Sieden, zentrifugiert, spült den Rückstand in den Tiegel zurück, dampft zur Trockne ein, gibt 15 ml konz. Salzsäure hinzu, kocht 5 min und verdünnt nach dem Abkühlen mit 15 ml Wasser. Dann zentrifugiert man wieder, bringt den Rückstand in den Platintiegel, neutralisiert wieder mit der Pufferlösung, gibt weitere 4,5 ml hinzu, erhitzt zum Sieden, zentrifugiert, spült den Rückstand in den Platintiegel, dampft ein und kocht 5 min mit 6 ml konz. Salzsäure. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 6 ml Wasser, filtriert, wäscht erst mit 0,5 n Salzsäure und dann mit Wasser, verascht, glüht bei 800° C, wägt, raucht den Rückstand mit 6 Tr. 10%iger Schwefelsäure und 5 ml 40%iger Flußsäure ab, glüht und wägt wieder. G. DENK

Die spektrale Bestimmung des Stickstoffs im Argon in der Gasentladungsröhre erfolgt nach V. I. DIANOV-KLOKOV[2] bei 10 mm Hg-Druck mit dem Spektrographen ISP-51 (Glasoptik). Visuell kann die Menge N_2 schätzungsweise bestimmt werden, indem bei 0,15—0,2% N_2 die Linien 3943 Å des Kopfes der Bande und Ar 3949 Å gleich stark auftreten; dasselbe geschieht mit den Linien 4059,4 Å und Ar 4044,42 Å bei 0,4—0,5% N_2. Für eine genauere Bestimmung wird ein einfacher photoelektrischer Analysator aufgebaut, der bei Mengen von 1—0,01% N_2 mit einer Genauigkeit bis auf 10—20% die Ausführung einer Bestimmung in 1—2 min und einem Gasverbrauch von 1—2 Liter ermöglicht, wobei auch andere Linienpaare gemessen werden können. A. v. WILPERT

Bestimmung von H_2S und SO_2 nebeneinander in Gasen. Für diesen Zweck ist eine modifizierte „Tutwiler Methode[3]" in Gebrauch, bei welcher mit Jodlösung die Gesamtmenge SO_2 + H_2S gemessen wird und anschließend die entstandenen Säuren (H_2SO_4, HJ) mit Lauge titriert werden. H. A. C. VAN STRATEN[4] weist nun nach, daß das Verfahren (mit einer kleinen Abänderung zur Verhinderung der

[1] Analyst **81**, 210—219 (1956). Safety in Mines Res. Establ., Sheffield (England).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 444—447 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

[3] ALTIERI, V. J.: Gas Analysis and Testing of Gaseous Materials, p. 339, Amer. Gas Assoc., Inc., New York 1945.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 325—328 (1956). Shell-Lab. Amsterdam.

Luftoxydation) wohl zur Bestimmung eines der beiden Gase allein geeignet ist, aber nicht zur Analyse des Gasgemisches. In der Absorptionslösung bildet sich nämlich aus H_2S und SO_2 sehr leicht Schwefel, was zu Fehlresultaten führt. Der Verf. empfiehlt für die Nebeneinanderbestimmung seine bereits veröffentlichte Methode[1], bei welcher das Gas durch zwei Waschflaschen geleitet wird, von denen die erste neutrales, die zweite alkalisches Wasserstoffperoxyd enthält. In der ersten wird SO_2, in der zweiten H_2S zu Schwefelsäure oxydiert. Die Trennung der Gase wird vollständig, wenn man Luft durchleitet. Die entstandene Schwefelsäure wird mit Lauge zum Methylrotendpunkt titriert. Nach den mitgeteilten Analysen weichen die Resultate nur um wenige Hundertstel Prozente von den Sollwerten (2% H_2S, 4% SO_2) ab. K. Brodersen

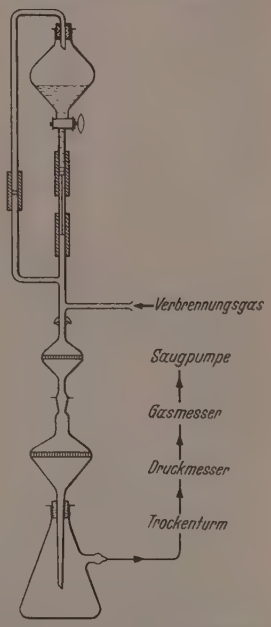


Abb. 1. Apparatur zur SO_2-Bestimmung in Verbrennungsgasen nach Fletcher

Eine verbesserte Apparatur zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Verbrennungsgasen verwendet A. W. Fletcher[2], um SO_3 durch 80%igen wäßrigen Isopropylalkohol zu absorbieren[3]. Über einer Saugflasche (Abb. 1) befindet sich ein G4-Filter von 7,5 cm Durchmesser und darüber ein G1-Filter von 5 cm Durchmesser. Aus dem darüber befindlichen Reservoir werden die Filter mit der alkoholischen Lösung bei einer Tropfgeschwindigkeit von 300 ml/Std befeuchtet. Durch das seitliche Ansatzrohr oberhalb des kleineren Filters saugt man eine Gasprobe mit einer Geschwindigkeit von 57—85 l/Std durch die Filter. Nach beendetem Gasdurchgang (meist 15 min) werden die Filter mit der alkoholischen Lösung gewaschen. Die in der Saugflasche gesammelten alkoholischen Lösungen dienen zur Sulfatbestimmung nach einer früher[3] beschriebenen Trübungsmethode. H. Pluskal

Wasseruntersuchung. *Die Aufbewahrung von Meerwasserproben,* die zur *Bestimmung von gelöstem Phosphat* verwendet werden sollen, darf nach J. Murphy und J. P. Riley[4] nicht in Polyäthylenflaschen erfolgen, da diese Phosphat-Ionen sehr stark adsorbieren. Am besten setzt man der filtrierten Probe auf 100 ml 0,7 ml Chloroform zu und bewahrt in Glasgefäßen im Dunkeln auf[5]. K. Brodersen

Während bislang in Trinkwasser hauptsächlich nur Calcium und Natrium bestimmt wurden, ist es heute sehr oft notwendig, auch den Kaliumgehalt zu

[1] van Straten, H. A. C., et F. van de Craats: L'analyse des gaz dans l'industrie de récuperation du soufre selon le procédé Claus, Proc. 27e Congr. Chim. Ind., Brussels, Sept. 1954, Vol. II, p. 612.

[2] Chem. and Ind. **1956**, 303—304. Fuel Res. Station, Greenwich (England).

[3] Fletcher, A. W.: Chem. and Ind. **27**, 777 (1954); vgl. diese Z. **145**, 72 (1955).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 318—319 (1956). Univ. Liverpool (Engl.).

[5] Siehe auch J. B. Mullin and J. P. Riley: Analyst **80**, 73 (1955); vgl. diese Z. **148**, 372 (1955/56).

kennen, um radioaktive Messungen am Trinkwasser richtig deuten zu können. E. L. Molt und T. L. Hien[1] arbeiteten deshalb eine *flammenphotometrische Bestimmungsmethode für Natrium und Kalium* in Trinkwasser aus, die sie mit einem Flammenphotometer (Firma Kipp & Zonen) durchführten. Die Verff. berichten in der Hauptsache über die Störmöglichkeiten durch die im Wasser enthaltenen Calcium-, Magnesium-, Chlorid-, Sulfat-, Hydrogencarbonat- und Nitrat-Ionen. Die Kaliumanalyse wird nur von Natrium und Calcium beeinflußt, wobei Natriumgehalte oberhalb 100 mg Na/l und Calciumgehalte $>$ 50 mg/l einen konstanten Einfluß ausüben. Bei der Natriumbestimmung stört nur Kalium, das aber ebenfalls für Gehalte $>$ 100 mg/l im Einfluß konstant bleibt. Die Verff. stellen daher Eichkurven auf, die einen Kaliumbereich von 0,25—10 mg/l überdecken und wobei die Eichlösungen je 200 mg Na/l und 300 mg Ca/l enthalten. Die Natriumeichkurve reicht von 2,5—100 mg/l. Hier enthalten die Eichlösungen je 100 mg K/l und 70 mg Ca/l. Es sind die Meßwerte für die Eichkurven angegeben sowie Kontrollanalysen an Trinkwasser durchgeführt worden. In der Arbeit werden keine apparativen Angaben gemacht, noch werden Einzelheiten der flammenphotometrischen Methode angegeben. F. Rosendahl

R. Červenka und M. Korbová[2] führen die *komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wässern* in einer einzigen Probe durch, indem sie zunächst das Calcium allein mit Komplexonlösung unter Verwendung von Murexid als Indicator wie üblich titrieren, dann durch Ansäuern den Indicator zerstören und nach Zusatz von NH_3—NH_4Cl-Puffer das Magnesium mit Komplexonlösung bestimmen[3]. Das Verfahren ist für Trink- und Oberflächenwässer ohne weiteres anwendbar, wenn man zunächst die Carbonate durch Ansäuern zersetzt hat. Bei der Analyse von Abwässern gibt man zur Maskierung der Schwermetalle etwas KCN oder Sulfidpuffer (siehe unten) zu. Der Eriochromschwarz T-Indicator wird in Form einer Lösung angewendet, die Magnesiumkomplexonat und eine Spur freies Magnesium-Ion enthält. Man erzielt dadurch, daß die Titrationswerte unabhängig von der Indicatormenge werden. — *Ausführung. Eriochromschwarz T-Indicator.* Man versetzt die Lösung von 1 g Farbstoff in 300 ml Äthanol mit 1 ml n Natronlauge, 10 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml 25%iges Ammoniak im Liter), 50 ml 0,2%iger $MgSO_4$-Lösung und so viel Komplexonlösung, daß gerade der Farbenumschlag eintritt. Man überzeugt sich in 2 ml der Lösung, daß 1 Tr. Komplexonlösung (13,27 g im Liter) rein blaue Farbe, 1 Tr. $MgCl_2$-Lösung (1 mg MgO/l) weinrote Färbung hervorrufen. Wenn das nicht der Fall ist, korrigiert man durch entsprechende Zusätze und füllt dann mit Äthanol auf 500 ml auf. Die Lösung ist einige Wochen haltbar. — *Bestimmung.* Man versetzt 200 ml des zu untersuchenden Wassers mit einigen Tropfen n Salzsäure, stellt nach Vermischen mit 4 ml carbonatfreier n Natronlauge auf etwa p_H 12,4 ein, fügt Murexid (mit NaCl 1 : 100 vermischt) hinzu, bis die Lösung gerade deutlich rot gefärbt ist, und titriert das Calcium mit Komplexonlösung (1 ml $\cong$ 2 mg CaO bzw. 1,44 mg MgO) bis zum Umschlag nach Violett. Dann säuert man mit 4 ml n Salzsäure an, bringt mit 5 ml Pufferlösung (siehe oben) auf p_H 10, fügt 2 ml Eriochromschwarz T-Lösung zu und titriert mit der Komplexonlösung bis zur rein blauen Farbe. Aus dem Verbrauch berechnet man die Magnesiumhärte. Sofern Eisen oder Schwermetalle vorhanden sind, versetzt man die zu

[1] Chem. Weekbl. **1956**, 313—316 [Holländisch]. Lab. Drinkwaterleiding, Rotterdam (Holland).

[2] Chem. Listy **50**, 306—308 (1956) [Tschechisch]. Hygiene-Inst., Prag (ČSR.).

[3] Die gleiche Arbeitsweise ist bereits von E. S. Buckley, J. G. Gibson und T. R. Bortolotti, sowie von E. Kőrös vorgeschlagen worden [vgl. diese Z. **138**, 271 (1953); **150**, 221 (1956)].

titrierende Lösung vor Zusatz von Eriochromschwarz T mit 2 ml Sulfidpuffer (40 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ + 10 g Natriumhydroxyd + 5 g Na_2S im Liter). Die Methode liefert genaue Werte. H. Freytag

A. B. Davankov und V. M. Laufer[1] beschreiben *Verfahren zur Bestimmung von Edelmetallen in Wasch- und Abwässern*, bei denen die Edelmetalle an porösen basischen Austauscherharzen adsorbiert werden. Es werden 2 Arbeitsweisen vorgeschlagen. — A. Man bringt 5—15 g des lufttrocknen feinzermahlenen Anionenaustauschharzes in das Reaktionsgemisch (Abwasser), neutralisiert (p_H 6,5) und filtriert nach 2—3 Std. Der Rückstand wird verascht und kupelliert, das Metallkorn ausgewalzt und zwecks Bestimmung von Cu und Ag in Salpetersäure gelöst. — B. Man überführt das Harz in die Sulfat-, Chlorid- oder Carbonatform, bringt 5—10 g davon in ein Glasrohr (5 –8 × 70—80 mm) und läßt das Abwasser mit der Geschwindigkeit 5—10 ml/min durch die Säule laufen. Veraschung und Weiterbehandlung erfolgen wie üblich. Gegenwart von Chromoxyd im Abwasser bringt eine geringe zusätzliche Komplikation der Arbeitsweise. — Die Verfahren ermöglichen die Bestimmung von 1—2 mg Edelmetall im Liter Wasser. A. v. Wilpert

Für die colorimetrische Bestimmung des Phosphors im Seewasser als Molybdänblau verwenden J. D. Burton und J. P. Riley[2] ebenso wie bei früheren Arbeiten[3] Metol (p-Methylaminphenolsulfat) als Reduktionsmittel, welches gegenüber $SnCl_2$ mehrere Vorzüge hat. Die Reduktion wird jetzt bei 100° C durchgeführt, weil dabei eine bedeutend größere Farbintensität erzielt wird. Die Reduktion ist in 2 Std beendet. Das Beersche Gesetz gilt bis zu 1 mg P/l. As, Fe und Cu stören in den Mengen, in denen sie üblicherweise im Meerwasser enthalten sind, nicht. Die Fehler betragen etwa 2%. — *Ausführung. Anorganische Phosphate.* Zu 40 ml Seewasser gibt man 2 ml Ammoniummolybdatlösung (1,3 g in 100 ml) und nach 5 min 5 ml der Reagenslösung (siehe unten) und erhitzt 2 Std im siedenden Wasserbad. Dann läßt man abkühlen und mißt die Extinktion bei 820 mμ. Mit bekannten Mengen Phosphat wird eine Eichkurve aufgestellt, jedoch ist der Einfluß des Salzgehaltes vom Meerwasser zu berücksichtigen. — *Gesamtphosphor.* 15—20 ml Seewasser versetzt man mit 1 ml konz. Salpetersäure und 1 ml 60%iger Überchlorsäure, raucht ab, spült die Gefäßwände mit etwa 20 ml Wasser ab und gibt 2 ml 50%ige Schwefelsäure hinzu. Dann erhitzt man 10 min auf dem Wasserbad und bestimmt das Phosphat wie oben beschrieben. — *Meeresschlamm.* 0,5—1 g des bei 110° C getrockneten Schlammes rührt man mit Wasser zu einem dünnen Brei an, gibt 2 ml konz. Salpetersäure und 2 ml 60%ige Überchlorsäure hinzu und raucht ab. Dann dampft man mit 1 ml Überchlorsäure noch einmal ein, nimmt mit 20 ml Wasser und 2 ml 50%iger Schwefelsäure auf, erhitzt 10 min auf 100° C und filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab. Man verdünnt auf 250 ml und führt in 5—10 ml davon die Phosphatbestimmung aus. — Zur Darstellung des Reagenses löst man 2,5 g Metol in 200 ml Wasser, gibt 55 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ hinzu und filtriert. In dunkler Flasche ist die Lösung monatelang haltbar. G. Denk

E. L. Molt[4] hat das Verfahren von M. Taras[5] zur *Bestimmung von freiem Chlor* (unterchloriger Säure) in Trink- und Brauchwasser überprüft. Das Verfahren

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 294—295 (1956) [Russisch]. Chem.-technolog. Mendelejev-Inst.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1350—1365. Univ. Liverpool (England).

[3] Burton, J. D., and J. P. Riley: Analyst **80**, 391 (1955); vgl. diese Z. **150**, 303 (1956).

[4] Chem. Weekbl. **1956**, 265—267 [Holländisch]. Lab. d. Trinkwasserleitung d. Gemeinde Rotterdam (Holland).

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 342 (1947); vgl. diese Z. **130**, 84 (1949/50).

beruht auf der Titration mit einer Standardlösung von Methylorange, bis dessen Farbe bestehen bleibt. (Man säuert 100 ml Wasser mit 2 Tr. konz. Salzsäure an und titriert mit einer Lösung von Methylorange 1:5000.) Nach der Gleichung $(CH_3)_2\text{-}NC_6H_4N = NC_6H_4SO_3Na + 2Cl_2 \rightarrow (CH_3)_2N \cdot C_6H_4NCl_2 + Cl_2N \cdot C_6H_4SO_3Na$ entspricht 1 Mol Methylorange 2 Molen Chlor (nicht wie von TARAS[1] angegeben 1 Mol Chlor). Zur Herstellung der Maßlösung muß sehr reines Methylorange verwendet werden, weil sonst große Analysenfehler entstehen und der Verbrauch an Maßflüssigkeit nicht proportional der Chlorkonzentration ist. Ist das Methylorange chemisch rein und beträgt die Chlorkonzentration nicht mehr als 0,5 ppm, so ergeben sich sehr genaue Resultate. Das Verfahren ist dann wegen seiner Einfachheit dem ebenfalls genauen amperometrischen Verfahren vorzuziehen[2].

A. KURTENACKER

P. BLANC, P. BERTRAND und LIANDIER[3] beschreiben eine *nephelometrische Halbmikrobestimmung für Chloride, speziell in Wässern*, bei der das Silberchlorid durch oberflächenaktive Stoffe (Tween-20) kolloidal in Lösung gehalten wird. Man versetzt die Probe in salpetersaurer Lösung mit einer 0,1 n Silbernitratlösung, die so viel Tween-20 enthält, daß die Konzentration daran 20% beträgt. Nach 30 min langem Stehen bei 40° C wird unter Verwendung eines Grünfilters gemessen. Vergleichsfällungen werden aus Kochsalzlösungen bekannter Konzentration erhalten. — *Beispiele. Trinkwasser.* Zu 40 ml des filtrierten Wassers gibt man 1 ml 10%ige Salpetersäure und 5 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, welche 20% Tween-20 enthält. — *Mineralwässer.* Die Bestimmung erfolgt in gleicher Weise, nur muß je nach dem Chlorgehalt entsprechend verdünnt werden. — *Biologische Flüssigkeiten.* Um den Einfluß der Eigenfärbung auszuschließen, wird als Vergleichslösung die mit der entsprechenden Menge 20%iger Tween-20-Lösung versetzte Probelösung verwendet. — *Wein.* 50 ml versetzt man mit Bleiacetat, verdünnt auf 100 ml, filtriert, nimmt vom Filtrat 2 ml, fügt 38 ml Wasser hinzu und führt darin die Bestimmung aus.

G. DENK

Zur Bestimmung von Eisen, Quecksilber und Nickel in gewerblichen Abwässern werden vom *Joint A.B.C.M.-S.A.C.Committee*[4] bekannte photometrische Methoden empfohlen. Nach Zerstören der organischen Substanz werden das Eisen als Thioglykolat, das Quecksilber als Dithizonat und das Nickel als Dimethylglyoximkomplex des vierwertigen Nickels bestimmt. Für alle drei Bestimmungen werden sehr ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben, auf die hingewiesen sei. K. MACHNER

Über den Nachweis und die Bestimmung von Spuren mehrkerniger Kohlenwasserstoffe in industriellen Abwässern berichten PH. WEDGWOOD und R. L. COOPER[5] in Fortführung früherer Untersuchungen[6]. In der vorliegenden Mitteilung handelt es sich hauptsächlich um die quantitative Erfassung der einzelnen Kohlenwasserstoffe, vorwiegend des Pyrens. — *Ausführung.* Man schüttelt 1 l Abwasser dreimal mit Chloroform aus, filtriert den Extrakt und entfernt das Lösungsmittel durch vorsichtiges Abdampfen. Der Rückstand wird in einigen Millilitern Cyclohexan gelöst und über eine kurze Al_2O_3-Säule (1 × 1 cm) chromatographiert. Jedes Eluat wird auf die spezifischen Kohlenwasserstoffe geprüft. Zur quantitativen Analyse ver-

[1] Vgl. Fußnote [5] S. 49.

[2] MOLT, E. L.: Chem. Weekbl. **1953**, 164; vgl. diese Z. **140**, 151 (1953).

[3] Chim. analytique **38**, 156—157 (1956).

[4] Analyst **81**, 176—180 (1956).

[5] Analyst **81**, 42—44 (1956). Eastern Gas Board, Watford u. Sir John Cass College, London.

[6] WEDGWOOD, PH., und R. L. COOPER: vgl. diese Z. **141**, 293 (1954); **144**, 210 (1955); **147**, 308 (1955); **152**, 462 (1956).

wendet man 5 oder 10 ml oder vereinigt auch mehrere Fraktionen, wenn die optische Dichte sehr gering ist. Die untere Grenze der Bestimmbarkeit von Pyren beträgt 0,1 Teil in 1000 Millionen Teilen Wasser (0,0001 ppm). — Von Abwasser aus Betrieben zur Erzeugung von carburiertem Wassergas säuert man 10—100 ml mit 5—10%iger Schwefelsäure an und schüttelt mit Chloroform aus, bis die wäßrige Phase klar und farblos geworden ist. Der getrocknete Chloroformextrakt wird eingedunstet und der mit Cyclohexan aufgenommene Rückstand an einer Al_2O_3-Säule (6—10 cm × 1 cm) chromatographiert. In den einzelnen Eluatfraktionen wird wieder die optische Dichte bestimmt. — Den höchsten Gehalt an Kohlenwasserstoffen besitzen die Abwässer aus den Carburierwerken (2,7—10 ppm Pyren), während in erschöpftem Ammoniakwasser von Gaswerken nur 0,01 ppm Pyren festgestellt wurden. H. Freytag

Zur spektralanalytischen Bestimmung kleiner Einschlüsse in Gesteinen mittels Hochfrequenzanregung verwenden A. Maucher und S. Auerhammer[1] ein Gerät, „das eine Kombination von Hochfrequenzgenerator und Gleichstromspannungserzeuger mit Stromstabilisierung darstellt". Nach der weiteren Beschreibung scheint es sich um eine hochfrequenzgezündete Gleichspannungsentladung von 2 KV zu handeln, deren Einzelheiten nach den knappen Andeutungen jedoch nicht zu verstehen sind. Bei den günstigsten Anregungsbedingungen mit einer Hochfrequenzleistung von 30—50 Watt und Gleichstromstärken von 10—30 Milliamp. wird die Entladung auf den Spektrographenspalt abgebildet. Sie brennt dabei an der interessierenden Stelle von einem Platindraht von 0,5 mm „Dicke" als Gegenelektrode aus gegen die angeschliffene Probe und liefert in 30—50 sec gut auswertbare Spektren. J. van Calker

Flammenphotometrisches Verfahren zur Lithiumbestimmung. Nach D. N. Ivanov und B. Ja. Kaplan[2] zersetzt man 0,2—2 g des Gesteins mit einem Gemisch von Fluß- und Schwefelsäure, dampft ein, löst in 5%iger Schwefelsäure und füllt damit bis zur Marke (200 ml) auf. Zur flammenphotometrischen Bestimmung nach der Filtration wird ein Selen-, ein Schwefel-Silber-Photoelement und ein Interferenzlichtfilter mit dem Schwerpunkt bei etwa 6690 Å benutzt. Zwischen dem Logarithmus des Galvanometerausschlages und dem Logarithmus der Li-Konzentration besteht im Bereich 0—20 mg Li/l lineare Abhängigkeit. 50fache Überschüsse an K, Na, Rb, Ca, Mg, Fe^{3+}, Al beeinflussen die Intensität der Li-Emission nicht. Ba wird durch H_2SO_4 ausgefällt, der Ca-Einfluß wird durch Zugabe zu den Eichlösungen kompensiert[3]. Der Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäuregemisch ermöglicht auch die Bestimmung des Li in schwerzersetzlichen Mineralien (Spodumen, Lepidolith). Der Fehler übersteigt nicht 7,6%. Die geringste bestimmbare Li-Menge beträgt 0,25 mg/l. Die Ionen Al, K, Mn und Rb erzeugen auch bei hoher Konzentration keinen Photostrom. Den gleichen Photostrom wie 1 mg Li/l geben 640 mg Na, 2 mg Ba, 100 mg Ca, 1200 mg Mg, 2000 mg Fe^{3+} l. A. v. Wilpert

Über die spektrographische Bestimmung von Rb und Sr im Glimmer zum Zweck der Altersbestimmung des Minerals berichtet J. M. López de Azcona[4]. Die Probe wird gereinigt, mit Wasser abgespült und dann auf die Korngröße 150 μ verrieben. 0,1 g der trockenen Probe wird mit HF und $HClO_4$ behandelt und bei 110°C

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 401—405. Univ. München.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 569—570 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

[3] Ivanov, D. N.: Bodenkunde 1953, Nr. 1 [Russisch]; Ž. anal. Chim. **9**, 344 (1954); vgl. diese Z. **147**, 73 (1955).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 334—338. Inst. Geológ. Minero España, Madrid.

getrocknet. Der Rückstand wird mit 0,1 g Ammoniumchlorid gemischt und zu Zylindern von 3 mm ⌀ gepreßt, die in die passende Bohrung der unteren (positiven) Graphitelektrode eingeführt werden. Zur Anregung dient der Gleichstrombogen von 240 V und 5 A bei 3 mm Elektrodenabstand. Gemessen werden die Linien 4201,85 Å für Rb und 4077,71 Å für Sr. Die Eichkurven werden mit Hilfe von „synthetischen Glimmern" aufgestellt, denen man bekannte Mengen Rb und Sr beimischt. IRMGARD PFITZER

Über die Spektralanalyse des Quecksilbers in Gesteinen berichtet M. L. ŠILLING[1]. Zur Steigerung der Empfindlichkeit (die bei direktem Verdampfen aus dem Kanal der Kohleelektrode gering ist) wird die Einwaage (0,1 g) in einen Eisenbecher gegeben, der mit einem Stopfen aus spektralreiner Kohle bedeckt ist und eine Öffnung (1—1,5 mm) für den Gasaustritt enthält. Der Becher wird durch 2 Voltabögen erhitzt (zwischen der unteren Elektrode und dem Becherboden; zwischen der oberen Elektrode und dem Kohlestopfen). Bei einer Temperatur von 500—550° C (die reguliert werden kann) verdampft das Quecksilber aus der Probe in etwa 1 min bei der günstigsten Spannung von 18—20 A. Gemessen wird die absolute Schwärzung der Linie Hg 2536,5 Å, wobei die Eichkurven für sulfidische Erze und Silicate sich decken. Die Schwärzungsdichte der Linie hängt von Form und Fläche der oberen Elektrode ab, allerdings auch die Breite der Linie C 2478,6 Å (die außerdem noch von der Stromstärke abhängt). Bei zu hohem Hg-Gehalt erfährt die Linie eine Selbstumkehrung, die durch Verminderung der Erhitzung beseitigt werden kann. Sb und As verdampfen zwar mit in den Bogenraum, beeinflussen jedoch infolge ihres hohen Ionisationspotentials nicht merklich die Intensität der Hg-Linie. Bei Beobachtung von Vorsichtsmaßregeln (kein Zulassen von Partikeln zu den Elektroden) wird aus der absoluten Schwärzung im Bereich 0,001—0,1% Hg dessen Gehalt mit einem mittleren quadratischen Fehler von ± 17% ermittelt.
A. v. WILPERT

Zur polarographischen Bleibestimmung in zinnhaltigen Erzen geben K. S. PACHOMOVA und L. P. VOLKOVA[2] folgende *Arbeitsvorschrift*: 0,5—1 g Erz werden angefeuchtet und nach Zusatz von 15—25 ml Salzsäure (1 : 1) 20 min gekocht. Man dampft ein bis zum Ausscheiden der feuchten Salze, setzt 1—3 Tropfen Salzsäure und 5—10 ml Wasser zu, erhitzt zum Sieden, fügt (zwecks Reduktion von Fe^{3+}) Ascorbinsäure und 10 ml Ammoniumcitratlösung (400 g Monoammoniumcitrat in 500—600 ml warmem Wasser gelöst, mit 120—130 ml Ammoniaklösung und Wasser bis zum Liter verdünnt; p_H-Wert 4,5—5,0) hinzu, füllt zur Marke (50 ml) auf und mißt die Stufenhöhe des Bleis nach spätestens 1—1½ Std im Bereich 0,38—0,65 V (gegen die normale Kalomelelektrode). Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung in den Bleibestimmungen nach verschiedenen Verfahren und zwar im Bereich von 0,10—2,2% Pb in Gegenwart von 0,1—2,5% Sn. Sollten in der Probe größere Mengen Arsen und Kupfer enthalten sein, so sind nicht 10 sondern 35—50 ml Ammoniumcitratlösung zuzusetzen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ermöglicht die Bestimmung von Pb bei einer Einwaage von 1 g in 50 ml sogar bis zum (geringen) Gehalt von 0,03—0,05% Pb. — Für die Aufstellung der Eichkurve werden in die Eichlösungen 100 mg Fe, 2—3 Tropfen Salzsäure und 200 mg Ascorbinsäure zugegeben; Ascorbinsäure erübrigt das Einleiten eines naktiven Gases, da es die O_2-Welle unterdrückt. A. v. WILPERT

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 447—450 (1956) [Russisch]. Spektrallabor der Tadžik. Geol. Verwaltung.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 283—284 (1956) [Russisch]. Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.

Analyse bleihaltiger Substanzen. Um in Erzen oder metallurgischen Produkten das Blei, und zwar sowohl das metallische als auch seine verschiedenen Verbindungen, wie Sulfid, Oxyd, Dioxyd, Sulfat und Silicat nebeneinander zu bestimmen, läßt R. Collee[1] verschiedene Lösungsmittel einwirken, die immer nur eine Komponente lösen. — *Bestimmung von PbO, PbS und $PbSO_4$ nebeneinander.* Durch Behandeln mit Ricinolsäure wird PbO in Lösung gebracht und im Filtrat bestimmt, aus dem Rückstand löst Ammoniumacetatlösung das Bleisulfat; Bleisulfid schließlich wird aus dem zweiten Rückstand mit Salpetersäure heraus gelöst. Zur Durchführung erhitzt man 2—5 g Probe mit 10 ml Methanol und 75 g Ricinolsäure auf 60° C am Rückflußkühler und zwar zunächst 8 Std und dann mit frischer Säure noch 1—2mal je 2 Std. Das letzte Filtrat muß frei von Blei sein. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Methylalkohol zum Filtrat gegeben; dann wird 10 min bei 60° C gehalten und durch ein heizbares Filter filtriert. Nachdem aus dem Filtrat der Alkohol vertrieben ist, versetzt man mit überschüssiger konz. Natronlauge, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtriert nach 3 Std. Der Niederschlag wird mit 150 ml 50%iger Salpetersäure und einigen Tropfen Brom gelöst und in der Lösung dann Blei als Sulfat bestimmt. Der Rückstand der Ricinolsäurebehandlung wird mit 250 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers $^1/_2$ Std gekocht, wobei Bleisulfat gelöst und anschließend in dem mit Wasser verdünnten Filtrat mit Schwefelsäure wieder gefällt wird. Im Rückstand wird PbS mit 50 ml 50%iger Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen Brom gelöst. Das Filtrat wird eingedampft, mit warmem Wasser wieder aufgenommen und das Blei ebenfalls als $PbSO_4$ abgeschieden. — *Um Oxyd, Silicat, Sulfat, Dioxyd, Sulfid und metallisches Blei* zu trennen, werden aus der Probe erst mit Ricinolsäure Oxyd und Silicat zusammen und anschließend mit Ammoniumacetatlösung $PbSO_4$ herausgelöst. Der Rückstand wird 2 Std mit Salzsäure behandelt, um das Bleidioxyd zu lösen. Dann wird durch mehrmalige Einwirkung von Perhydrol das Bleisulfid zu $PbSO_4$ oxydiert und dieses mit Ammoniumacetatlösung ausgezogen und schließlich wird mit Salpetersäure das metallische Blei gelöst. G. Denk

Bei der spektrophotometrischen Thoriumbestimmung mit Thoron [Dinatriumsalz der 2-(2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-napthylazo)-benzolarsonsäure] kann das störende Zirkonium nach Untersuchungen von F. S. Grimaldi und M. H. Fletcher[2] durch Zusatz von Weinsäure als Komplexbildner maskiert werden. — *Thoriumbestimmung in Monazitkonzentraten.* 0.1000 g Einwaage einer feingeriebenen Durchschnittsprobe werden im bedeckten Platintiegel mit 1 g Natriumperoxyd 30 min bei 440 ± 20 °C gesintert. (Höhere Temp. greift das Pt merklich an!) Man laugt mit 25—50 ml Wasser aus und digeriert längere Zeit auf dem Wasserbad, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat. Dann filtriert man durch ein schnellaufendes Filter, wäscht mit 1%iger Kaliumhydroxydlösung aus, löst den Niederschlag mit 20 ml heißer Salzsäure (1 + 1) unter Zusatz von 1—2 Tr. 30%igem Wasserstoffperoxyd (zur Reduktion von Ce^{IV}) und wäscht sorgfältig mit Wasser nach (Volumen des Filtrats etwa 40 ml). Anschließend erhitzt man zur H_2O_2-Zersetzung 30 min lang im bedeckten Glas auf dem Dampfbad und füllt nach dem Abkühlen in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. Eine 10 ml-Abnahme wird in einem trockenen 100 ml-Meßkolben mit Salzsäure (1 + 9) zur Marke aufgefüllt. Hiervon wird eine 5 ml-Abnahme in einem 25 ml-Meßkolben mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 5 ml Wasser, 1 ml 9%iger Weinsäurelösung und 5 ml 0,04%iger Thoron-Reagenslösung versetzt, zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und gegen einen Chemikalienblindansatz (1 ml Salzsäure [1 + 1], 1 ml Hydroxylaminhydrochlorid-, 1 ml

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 430—438 (1956). Univ. Lüttich (Belgien)
[2] Analyt. Chemistry **28**, 812—816 (1956). U.S. Geolog. Survey, Washington D. C.

Weinsäure- und 5 ml Reagenslösung) in 50 mm-Küvette bei 545 mμ gemessen. Die Eichkurve wird mit Thorium-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und ist bis 100 μg ThO_2 geradlinig. Bei dieser Arbeitsweise können mehr Seltene Erdmetalle, Al und U zugegen sein, ohne zu stören als bei der folgenden Arbeitsweise, bei der wiederum größere Mengen Zr und W zulässig sind. Man versetzt in diesem Falle die 5 ml-Abnahme mit 1 ml 30%iger Weinsäurelösung und 5 ml 0,08%iger Thoron-Reagenslösung, füllt zur Marke auf und mißt gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird genau so aufgestellt und ist bis 60 μg ThO_2 linear. Die Färbungen sind 1 Std konstant. In einer 0,5 mg-Abnahme sollen höchstens 4% TiO_2 und 1% ThO_2 enthalten sein, Eisen bis zu 10 mg stört nicht, wenn man es mit Hydroxylamin zur 2-wertigen Stufe reduziert. Eine Standard-Monazitsandprobe mit 9,65% ThO_2 ergab nach der ersten Arbeitsweise 9,88% ThO_2, nach der zweiten 9,80% ThO_2. — Durch Vorversuche wurde bewiesen, daß Meso-Weinsäure ein noch idealeres Komplexbildungsmittel ist als die D-Weinsäure, worüber noch später berichtet werden soll. H. Pohl

Bei der gemeinsamen Bestimmung von Niob, Tantal und Titan in Mineralien nach dem Tanninverfahren empfehlen M. S. Das, Ch. Venkateswarlu und V. T. Athavale[1] die Anwendung von Äthylendiamintetraessigsäure zur Maskierung der Begleitelemente. Bei p_H-Werten über 4 wird die Bestimmung von Nb, Ta und Ti durch den Komplexonzusatz nicht beeinträchtigt, die Fremdelemente Ca, Mg, Fe, Mn, Seltene Erden, Th, U, Zr, Al, Bi, Pb werden aber vollständig maskiert. Mitgefällt werden nur Zinn, Antimon und teilweise auch Wolfram. Die durch das letzte verursachten Fehler sind aber bei Wolframgehalten von 2% und weniger zu vernachlässigen. — *Ausführung.* Man schließt 0,25 g der Mineralprobe mit 8—10 g $KHSO_4$ auf, löst die Schmelze nach dem Erkalten in 30 ml gesättigter Oxalsäurelösung, 10 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser, filtriert, wäscht den Rückstand mit schwach salzsaurer Oxalsäurelösung, gibt zum Filtrat 60—70 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung, 0,5 g Weinsäure und 25 ml 10%ige Komplexon-III-lösung, verdünnt auf 400 ml, bringt den p_H-Wert auf 5—6, erhitzt zum Sieden, fügt 50 ml 10%ige Tanninlösung zu und filtriert. Man rührt den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit gut durch, die außer Tannin und Ammoniumchlorid 1% Komplexonlösung enthält, wäscht auf dem Filter 2mal mit dieser Waschflüssigkeit, dann mit einer solchen, die kein Komplexon enthält, glüht und wägt die Oxyde. K. Brodersen

Molybdän- und Wolframbestimmung nach dem Dithiolverfahren. K. Scharrer und W. Eberhardt[2,3] empfehlen das Verfahren zur *quantitativen Bestimmung kleinster Mengen Molybdän in Böden sowie pflanzlichen und tierischen Substanzen.* Bei der photometrischen Messung des gelbgrünen Molybdän-Dithiol(Toluol-3,4-Dithiol)-Komplexes beträgt die Erfassungsgrenze 0,25 μg Mo bei einem Fehler von ± 5% und 0,1 μg Mo bei einem Fehler von ± 10%. Dem entsprechen die Grenzkonzentrationen von 0,015 μg Mo bzw. 0,006 μg Mo/ml Meßflüssigkeit. Die Isolierung des Molybdäns kann durch Extraktion seines α-Benzoinoximkomplexes aus schwefelsaurer Lösung mit Chloroform[4] oder bei Gegenwart größerer Mengen Wismut (100 mg) durch Fällung mit Schwefelwasserstoff[3] erfolgen (der Sulfidfällung muß eine Beseitigung des Kupfers mit Dithizon vorausgehen). Nach den

[1] Analyst **81**, 239—242 (1956). Atom. Energy Establ., Bombay (Indien).

[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **73**, 115—127 (1956). Justus-Liebig-Hochsch. Gießen.

[3] Eberhardt, W: Über die Bestimmung kleinster Mengen Molybdän in Böden, sowie pflanzlichen und tierischen Substanzen. Dissertation Gießen 1956.

[4] Jones, G. B.: Anal. chim. Acta **10**, 584 (1954): vgl. diese Z. **145**, 150 (1955).

mitgeteilten Analysenzahlen ergeben beide Isolierungsverfahren für Bodenanalysen vergleichbare Werte. Eingehende Analysenvorschriften über die Verarbeitung des Bodens sowie der organischen Substanz bis zur Isolierung des Molybdäns, über die Isolierung des Molybdäns und die sich anschließende quantitative Bestimmung sind in der Originalarbeit enthalten. Zur Durchführung der nassen Veraschung organischer Substanzen sowie zur Extraktion des Molybdäns wurde ein kombiniertes Veraschungs- und Phasentrennungsgerät entwickelt, das zeitsparendes Arbeiten ermöglicht. Unlösliche Rückstände (Kieselsäure, Sulfat, Perchlorat) werden nicht durch Filtrieren oder Zentrifugieren, sondern durch Phasentrennung bei der Extraktion des Molybdäns beseitigt. K. Machner

Nach L. J. Clark und J. H. Axley[1] können *Molybdänspuren in Böden und Gesteinen* zuverlässig mit *Dithiol* bestimmt werden, wenn man das störende Eisen(III) mit Kaliumjodid reduziert. Vor der Messung wird der grüne Komplex, den Molybdänsäure mit einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Toluol-3,4-dithiol ausbildet, wie üblich mit Isoamylacetat extrahiert. 181 Boden- und 26 Gesteinsproben wurden untersucht; die gefundenen Molybdängehalte lagen zwischen 0,03 und 13,5 μg/g; in diesem Bereich arbeitet das Verfahren einwandfrei. Die Feinheiten der mikrochemischen Methodik entnehme man dem Original; hier sollen nur die wichtigsten Punkte beleuchtet werden. — *Ausführung.* Man schließt 2 g Probe mit 4 g wasserfreier Soda auf, indem man den 35 ml-Platintiegel mit einem Mékerbrenner 30 min scharf erhitzt. (In der Muffel würde Platin stark angegriffen, und nachher in Lösung gehen und die Colorimetrie stören.) Zur Schonung des Tiegels löst man die Schmelze mit Wasser heraus und macht sie erst im Becherglas salzsauer. Anschließend bringt man die Lösung auf dem Sandbad lediglich zum Gelatinieren, nicht vollständig zur Trockne. Spuren Kieselsäure, die beim Auswaschen ins Filtrat gehen, sind belanglos; dagegen würde beim Abrösten Molybdän größtenteils von der Kieselsäure adsorbiert werden. Man wäscht die Kieselsäure mit heißer verdünnter Salzsäure (2:98) und füllt das Filtrat auf 100 ml auf. Die Lösung soll etwa 6 ml konz. Salzsäure enthalten. 25 ml dieser Lösung macht man etwa 4 n salzsauer und fügt 1 ml 50%iger Kaliumjodidlösung zu. Nach 10 min tropft man 10%ige Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Jodfarbe hinzu. Ein Zusatz von 1 ml 50%iger Weinsäurelösung maskiert Wolfram, das eine zusätzliche Färbung hervorrufen würde. Nach Zugabe von 2 ml 0,2%iger Dithiollösung[2] schüttelt man ½ min, läßt 10 min stehen, fügt 5 ml Isoamylacetat zu, schüttelt nochmals ½ min und wartet 20 bis 30 min bis zum Klarwerden. Die Amylacetatschicht wird gegen Isoamylacetat bei 680 mμ gemessen. Ein Blindwert für den Molybdängehalt der Reagentien ist abzuziehen. — Zur Eichung dient eine Standardlösung von 1 μg Mo/ml, die man aus einer Einwaage von 0,075 g MoO_3 mit 10 ml 1 n Natronlauge in üblicher Weise herstellt. J. Suin de Boutemard

Für die Bestimmung von Molybdän und Wolfram in Silicatgesteinen schlägt P. G. Jeffery[3] eine Abänderung des Verfahrens von Sh. H. Allen und M. B. Hamilton[4] vor. Dieses Verfahren beruht auf der getrennten photometrischen Bestimmung der beiden Metalle in Form ihrer Komplexe mit Toluol-3,4-dithiol. Der Molybdänkomplex entsteht nur in stark saurer Lösung (6 n bis 14 n Schwefelsäure), der Wolframkomplex nur in viel schwächer saurer Lösung (p_H 0,5—2). Durch Wahl der Acidität kann man also den einen oder anderen Komplex erzeugen und

[1] Analyt. Chemistry **27**, 2000—2003 (1955). Univ. of Maryland, College Park, Md.

[2] Herstellung vgl. z. B. Sh. H. Allen u. M. B. Hamilton: Anal. chim. Acta **7**, 483 (1952); vgl. diese Z. **141**, 235 (1954).

[3] Analyst **81**, 104—109 (1956). Geological Survey, Entebbe (Uganda, Afrika).

[4] Anal. chim. Acta **7**, 483 (1953); vgl. diese Z. **141**, 235 (1954).

messen. Die Abänderung von JEFFERY besteht darin, daß er beide Komplexe in derselben Lösung herstellt und nebeneinander bestimmt. Die Herstellung gelingt, indem man Dithiol zunächst bei p_H 2 und 97° C, dann in 10 n schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur auf die Metallsalzlösung einwirken läßt. Gemessen wird bei 630 und 680 mμ in der durch Extraktion mit Petroläther erhaltenen Lösung. Die Berechnung erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe der für Zweistoffsysteme geltenden 2 Simultangleichungen. Das Verfahren ist spezifisch für Mo und W, da alle Metalle, die stören könnten, im Laufe des Analysenganges entfernt werden. Molybdän und Wolfram sollen in ungefähr gleicher Größenordnung zugegen sein. Ist von einem Metall mehr als 12 mal soviel als von dem anderen vorhanden, so muß eine getrennte Bestimmung nach dem ursprünglichen Verfahren von ALLEN und HAMILTON[1] durchgeführt werden. — *Ausführung.* Man schließt 5 g der Gesteinsprobe in einem Nickeltiegel mit 25 g Natriumhydroxyd und 1 g Natriumnitrat auf, laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, das einige Tropfen Äthanol enthält, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißer 2%iger Sodalösung gut aus. Der Rückstand wird verworfen. Aus dem Filtrat scheidet man die Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen zur Trockne ab. Nach dem Wiederaufnehmen des Rückstandes mit 20 ml konz. Salzsäure und 200 ml Wasser wird die Kieselsäure abfiltriert, gewaschen, geglüht und dann mit Flußsäure verflüchtigt. Den kleinen verbleibenden Rückstand schließt man wieder mit dem Schmelzgemisch auf und vereinigt die Lösung der Schmelze mit dem Filtrat von der Kieselsäure. Die vereinigten Filtrate werden in einem Scheidetrichter auf 250 ml verdünnt und mit 2 ml einer äthanolischen α-Benzoinoximlösung (2 g in 100 ml Äthylalkohol) gut geschüttelt. Dann fügt man 10 ml Chloroform hinzu und schüttelt 1½ min zur Extraktion der komplexen Molybdän- und Wolframverbindungen. Die Extraktion wird noch 3 mal mit je 5 ml Chloroform wiederholt. Aus den vereinigten Chloroformschichten wird das Lösungsmittel in einem 50 ml-Kjeldahl-Kolben verdampft. Zum Rückstand fügt man 1 ml Schwefelsäure (1:3) und zerstört die organische Substanz durch Erhitzen erst mit Salpetersäure, dann mit Perchlorsäure bis zum Auftreten weißer Nebel. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 20 ml Wasser, gibt 5 ml Eisenlösung [1 g reiner Eisendraht in 20 ml Schwefelsäure (1:1) gelöst und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt] und 5 ml Toluol-3,4-dithiol-Lösung hinzu. (Man löst 1 g des Reagenses in 300 ml 1%iger wäßriger Natronlauge und fügt 5 ml Thioglykolsäure hinzu; die Lösung wird im Kühlschrank aufbewahrt.) Der Kolben wird 1 Std in ein kochendes Wasserbad gestellt. Dann gibt man zu seinem Inhalt 12 ml Schwefelsäure (1:1) und 3 ml Toluol-3,4-dithiol-Lösung, läßt ihn eine weitere Stunde stehen, kühlt ab und fügt 10 ml Leichtpetroleum (Siedebereich 100–132 °) hinzu. Man schüttelt mit Unterbrechungen 3 mal jeweils 1½ min und mißt die Extinktion der organischen Phase bei 630 und 680 mμ. Blindwerte der Reagentien werden abgezogen. Zur Bestimmung der spezifischen Extinktionen löst man jeweils 0,25 g der Oxyde in einer geringen Menge Ammoniumhydroxyd und verdünnt mit Wasser auf 250 ml. Durch entsprechendes Verdünnen stellt man sich Lösungen her, die 10 μg MoO_3 bzw. WO_3/ml enthalten. Da selbst die geringsten Kupfermengen stören, darf im Verlauf der Analyse nur Wasser verwendet werden, das mit Hilfe von Ionenaustauschern gereinigt wurde. K. MACHNER

Bestimmung kleinster Uranmengen in Gesteinen und natürlichen Wässern. Nach F. HECHT, J. KORKISCH, R. PATZAK und A. THIARD[2] trennt man das Element bei p_H 4,25—5,25 von Fe^{III}, Th, Seltenen Erden, Pb, Ca und Mg mit dem stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Ac⁻). Nach dem Eluieren mit 0,8 n

[1] Vgl. Fußnote [4] S. 55.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283–1309. II. Chem. Univ. Lab., Wien.

Salzsäure wird das Uran polarographisch mit der katalytischen Nitratwelle bestimmt. - *Ausführung.* Den Austauscher wäscht man mit 30 ml 1 n und 20 ml 0,1 n Salzsäure eisenfrei und führt ihn anschließend mit 20 ml 1 m Natriumacetatlösung und 20 ml Pufferlösung (10 ml 0,1 n Salzsäure + 6 ml 1 m Natriumacetatlösung + 4 ml H_2O; p_H 5) in die Acetatform über. Man extrahiert das Uranylnitrat ($< 43\ \mu g$ U) mit Äther, dampft zur Trockne ein, nimmt mit 5 ml 4 n Salzsäure auf, verdünnt mit 45 ml Wasser und 70 ml 2,5 m Natriumacetatlösung und läßt die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die Säule fließen. Anschließend wäscht man mit 100 ml Pufferlösung (50 ml 0,1 n Salzsäure + 30 ml 1 m Natriumacetatlösung + 20 ml H_2O; p_H 5) und 50 ml Wasser, eluiert das Uran mit 0,8 n Salzsäure direkt in einen 100 ml-Meßkolben, bis dieser zur Marke gefüllt ist, und verwendet 10 ml davon zur Messung. — Enthält die Lösung weniger als 1 μg U, so gibt man sie noch ein zweites Mal durch die Säule, um letzte Spuren Fe und Th zu entfernen. Dazu dampft man zur Trockne ein, nimmt mit 10 ml 0,1 n Salzsäure auf, bringt mit 6 ml 1 m Natriumacetatlösung und 4 ml Wasser auf p_H 5 und läßt diese Lösung mit der Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen. Man wäscht mit 20 ml Pufferlösung und 20 ml Wasser, eluiert das Uran mit 20 ml 0,8 n Salzsäure und verwendet die gesamte Menge zur Messung. — Zur polarographischen Bestimmung dampft man die Lösung zur Trockne ein und nimmt mit 10 ml 0,01 n Salpetersäure auf (bei Verwendung einer Mikrozelle nur 1 ml). Man leitet 15 min N_2 hindurch und nimmt das Polarogramm, beginnend mit —0,5 Volt, bei 2 Volt Brückenspannung auf. — Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. G. Denk

J. Korkisch, A. Thiard und F. Hecht[1] verbessern ihre Methode[2] zum Zweck der *Schnellbestimmung von Uran in Fluß- oder Meerwasser.* Das Uran wird nunmehr bei Meerwasser als Chloridkomplex an den stark basischen Ionenaustauscher absorbiert; durch Zugabe von Acetatpuffer wird dann der Acetatkomplex erzeugt, den man schließlich mit Salzsäure eluiert. Bei Flußwasser wird direkt der Acetatkomplex in den Austauscher gebracht. Das Uran wird in dem Eluat polarographisch bestimmt. Der Fehler der Bestimmung liegt bei Uranmengen von über 1 μg bei $\pm$ 10% und darunter bei $\pm$ 20%. Beleganalysen für die Bestimmung in Flußwasser und Einzelheiten über die Säule, Eluierung des Urans usw. sind im Original enthalten. *Arbeitsvorschrift.* Das Harzbett (8 mm × 12 cm) wird eisenfrei gewaschen[2] und dann mit 50 ml NaCl-Lösung (28 g NaCl im Liter) behandelt. 1 l des filtrierten Meereswassers (p_H 3—9) wird mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min durch die Säule gegeben, worauf man mit 100 ml Na-Acetatpuffer p_H 5 (50 ml 0,1 n Salzsäure + 30 ml 1 m Na-Acetatlösung auf 100 ml aufgefüllt) durchspült, mit 100 ml destilliertem Wasser wäscht und das Uran mit 50 ml 0,8 n Salzsäure eluiert. Das Eluat wird zur Trockene gedampft, der Rückstand mit 10 ml 0,01 n Salpetersäure aufgenommen und das Uran polarographisch bestimmt[2]. Bei Flußwasser, welches nach dem Ansäuern mit 5 ml konz. Salzsäure filtriert wird, entfällt der erste Arbeitsgang, indem man nach Zugabe von 20 ml Eisessig mit 5 n NaOH-Lösung auf den p_H-Bereich von 4,25—5,25 einstellt und so das Uran direkt als Acetatkomplex an den Austauscher bindet. Der Austauscher wird von vornherein durch Behandeln mit 50 ml Pufferlösung p_H 5,0 (500 ml 0,1 n Salzsäure + 300 ml 1 m Natriumacetatlösung im Liter) in die Acetatform übergeführt. Waschen, Eluieren und die Uranbestimmung erfolgen wie unter dem Meerwasser angegeben. H. Münzel

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1422—1430. Univ. Wien.

[2] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak und A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. das vorstehende Referat.

Über die quantitative Bestimmung von Spurenelementen auf spektrochemischem Wege in Böden nach vorheriger Anreicherung berichten K. Scharrer und G. K. Judel[1]. — *Ausführung.* 40 g Bodenprobe werden über Nacht im Muffelofen bei 450° C erhitzt, um die organischen Bestandteile zu zerstören. Danach wird mit 10%iger Salzsäure in der Wärme extrahiert und filtriert. Da bei der spektrochemischen Analyse Eisen als Bezugselement dienen soll, wird der Eisengehalt colorimetrisch bestimmt und vom Filtrat eine Menge, die 40 mg Eisen enthält, mit Ammoniaklösung auf den p_H-Wert 4,8 gebracht und die Anreicherung der Spuren nach A. Stetter und E. Exler[2] durchgeführt. Das Verfahren besteht darin, daß alle Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Aluminium und Titan durch Sulfosalicylsäure als Komplexsalze gebunden werden, ein Teil der Schwermetalle wird mit Natriumpyrrolidin-Dithiocarbaminat gefällt und mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt, der neben Eisen quantitativ die Spurenelemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sn, V und Zn enthält, wird bei 450° C verascht und spektralanalytisch untersucht. — Dazu wird die Substanz im Verhältnis 1 : 1 : 3 mit Natriumchlorid und Kohlepulver vermischt in eine Graphitelektrode (äußerer Ø 3 mm; Bohrung: 2 mm Ø, 12 mm tief) gestopft und in einem Gleichstrombogen von 10 A anodisch verdampft. Als Gegenelektrode dient ein RW II-Kohlestäbchen (5 mm Ø). Der Elektrodenabstand wird während der Aufnahme fortlaufend auf 10 mm gehalten. Nach einer Einbrennzeit von 60 sec wird 60 sec belichtet. Die Spektren werden mit dem großen Hilger-Littrow-Spektrographen mit Quarzoptik im Wellenlängenbereich von 2480—3520 Å bei 20 μ Spaltbreite aufgenommen. An allen Messungen wird eine Untergrundkorrektur vorgenommen. Folgende Linienpaare werden zur Analyse ausgemessen: Co 3453,5 Fe 3460 Å, Zn 3345 Fe 3339,2 Å, Cu 3274 Fe 3271 Å, Mo 3170,3 Fe 3171,4 Å, V 3183,4/Fe 3180,8 Å, Mn 3044,6 Fe 3068,2 Å, Ni 3012 Fe 3014,2 Å, Sn 2840 Fe 2838,5 Å, Pb 2833/Fe 2828,9 Å. — Verff. haben eine gute Übereinstimmung zwischen spektrochemisch und photometrisch gemessenen Werten gefunden. Die zur Analyse notwendigen Eichproben werden aus synthetisch hergestellten Modellböden, die demselben chemischen Anreicherungsverfahren unterworfen werden, hergestellt. F. Rosendahl

Die flammenphotometrische Bestimmung des Bariums bei der Ermittlung der *Austauschkapazität des Bodens* nach Mehlich, bei welcher die Bodenprobe zunächst mit Barium-Ionen gesättigt wird, die dann durch Calcium-Ionen verdrängt und im Filtrat bestimmt werden, stößt wegen der Beeinflussung der Bariumemission (873 mμ) durch Calcium auf Schwierigkeiten. D. Schroeder[3] benutzt deshalb zur Verdrängung des Bariums eine 0,2 n Magnesiumchloridlösung. In dieser Konzentration stört Magnesium die Messung der in einer Knallgasflamme (O_2 : 0,25 at; H_2 : 220 mm WS) angeregten Bariumemission bei 873 mμ mit einem Zeiss-Spektralphotometer (Typ M 4 Q, mit SEV, Spaltbreite 0,3 mm) ebensowenig wie geringe, dem Boden entstammende Ca-Gehalte. Die aus je 10 Messungen ermittelte relative Standardabweichung ist bei Bariumgehalten von 2 mval/l 1,7%, bei 10 mval Ba/l 1,1%. Bei Anregung in einer Acetylen-Sauerstoffflamme (O_2 : 0,34 at; Acetylen 100 mm WS) bewirkt Magnesium eine Depression, Calcium eine Erhöhung der Meßwerte. Man kann zur Bariumbestimmung auch die grüne Ba-Linie bei 515 mμ benutzen, die man wegen des schwächeren Untergrundes zweckmäßig in der Knallgasflamme anregt. Bei etwa gleicher Empfindlichkeit sind die relativen Standardabweichungen größer: bei 2 mval Ba/l 4,7%, bei 10 mval Ba/l 1,2%. Magnesium

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **73**, 107—115 (1956). Justus Liebig-Hochsch. (Univ.) Gießen.

[2] Naturwissenschaften **42**, 45 (1955).

[3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **78**, 86—87 (1956). T. H. Hannover.

erhöht die Meßwerte stark, Calcium ist bis zu Konzentrationen von 10 mval/l ohne Einfluß. In allen Fällen können die Störeinflüsse durch entsprechende Zusätze von Magnesium und Calcium zu den Eichlösungen, deren Ba-Gehalte von 1—10 mval Ba/l abgestuft sind, weitgehend eliminiert werden. F. Rosendahl

Die Schnellbestimmung von Stickstoff, Phosphor und Kalium in den Komposthaufen für die Champignonzucht nach an sich bekannten Methoden wird von J. Solari[1] beschrieben. Nach sorgfältiger Probenahme aus verschiedenen Schichten wird der p_H-Wert mit einer Glaselektrode und die Feuchtigkeit, die meist 60—80% beträgt, aus dem Gewichtsverlust bei 105° C bestimmt. Um das *freie Ammoniak* zu ermitteln, wird aus 20—50 g der feuchten Probe, die mit etwas warmem Wasser und einigen Tropfen Octylalkohol oder einem Siliconöl zur Vermeidung des Schäumens versetzt ist, das Ammoniak mit Wasserdampf abdestilliert und titriert. — Der *gebundene Stickstoff* wird erhalten, indem 1—2 g der getrockneten Substanz mit 20 ml Schwefelsäure (D 1,84) unter Zusatz von K_2SO_4 und etwas metallischem Quecksilber als Katalysator, welches zum Schluß wieder mit Natriumhypophosphit ausgefällt wird, nach Kjeldahl aufgeschlossen werden. Nach 3—6 Std wird das Ammoniak abdestilliert, in Borsäure aufgefangen und mit Schwefelsäure während der Destillation titriert, wobei stets die Neutralfarbe von Methylrot eingestellt wird. Die Konzentration der Schwefelsäure wird so gewählt, daß 1 ml 1 mg N entspricht. — Zur *Bestimmung von Phosphor und Kalium* werden 2 g Substanz 30 min bei 400° C verascht, mit 50 ml Wasser und 0,5 ml Salzsäure aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wird wieder verascht, und zwar 1 Std bei 600° C und wieder ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden auf 100 ml gebracht. In einem aliquoten Teil wird mit einer schwefelsauren Ammoniummolybdatlösung und Zinn(II)-chloridlösung die 8—10 min beständige Blaufärbung erzeugt, deren Intensität colorimetrisch bei 650 mμ gemessen wird. — Die *Bestimmung des Kaliums* in einer Abnahme von 25 ml obiger Lösung erfolgt durch Fällung mit 25 ml einer 6%igen Lösung von Natriumtetraphenyloborat. Der Niederschlag wird bei 110 bis 120° C getrocknet und dann gewogen. G. Denk

Zur Analyse von Silicaten (Flußmitteln) empfehlen A. Herman und O. Sedláčková[2] Schnellmethoden, die bei genügender Genauigkeit viel weniger Zeit zur Durchführung benötigen als die meist angewandten klassischen Verfahren. Die Schnellmethoden leisten besonders bei Reihenuntersuchungen (Betriebskontrolle bei der Untersuchung von Flußmitteln) gute Dienste. — *Die Kieselsäurebestimmung* erfolgt in der Lösung der Probe in Salpeter-Flußsäure, indem man mit KNO_3, als K_2SiF_6 fällt, den Niederschlag abfiltriert, mit 20%iger KNO_3-Lösung säurefrei wäscht, in heißem Wasser löst und mit carbonatfreier 0,4 n NaOH-Lösung bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein titriert. — *Die Summe Kalium + Natrium* wird in der mit Flußsäure-Schwefelsäure abgerauchten Probe nach Zugabe eines Überschusses an Tetramethylammoniumhydroxyd und einer kleinen Menge Phosphorsäure polarographiert. Man verwendet zur Polarographie die über den Niederschlägen von Fe, Ca, Mg und Ti befindliche klare Lösung. — *Die Bestimmung von Kalium allein* beruht auf der Erniedrigung der polarographischen Stufe von Lithiumdipikrylaminat durch das anwesende Kalium in neutralem Medium. Man raucht die Probe mit Flußsäure-Schwefelsäure ab, laugt den Rückstand mit Wasser aus und scheidet Kalium mit einem Fällungsreagens ab, das Li_2CO_3 und Dipikrylamin enthält. Man polarographiert die vom Niederschlag abfiltrierte klare Lösung und vergleicht mit der Stufe der ursprünglichen Lösung. — *Zur Bestimmung von Chrom*

[1] Chim. analytique **38**, 91—93 (1956). Paris.

[2] Chem. Zvesti **10**, 375—386 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Schweißerei, Bratislava (ČSR).

und Vanadium schließt man die Probe mit Natriumperoxyd auf, säuert den wäßrigen Auszug der Schmelze mit Schwefelsäure an und titriert in üblicher Weise potentiometrisch mit Eisen(II)-lösung die Summe Cr + V. Nach Rückoxydation mit Permanganat wird das Vanadium allein mit Eisen(II)-lösung titriert. — *Mangan und Eisen* werden polarographisch in alkalischer, mit überschüssigem Triäthanolamin versetzter Lösung bestimmt. Mangan und Eisen sind in dieser Lösung 3wertig vorhanden. — *Calcium und Magnesium* titriert man in bekannter Art komplexometrisch, nachdem man Fe, Mn usw. mit Schwefelammonium, Brom-Ammoniak oder ähnl. entfernt hat. — *Die Aluminiumbestimmung* erfolgt gravimetrisch nach Fällung mit Thiosulfatlösung oder colorimetrisch mit Eriochromcyanin nach Entfernung der störenden Metalle durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode. — *Phosphor* wird als Phosphorvanadinmolybdänsäure, *Titan* als Pertitansäure photometrisch bestimmt. — Wahlweise kann man auch K, Na, Ca und Mg flammenphotometrisch ermitteln. — Alle Verfahren sind im Original ausführlich beschrieben. H. KURTENACKER

Zur raschen orientierenden Bestimmung des Quarzgehaltes von keramischen Erden des kaolinitischen Typs benutzt E. KANCLÍŘ[1] die reversible Umwandlung von α-Quarz $\rightleftarrows$ β-Quarz, die durch die differentielle thermische Analyse (DTA) gemessen wird. Die Umwandlung vollzieht bei etwa 575° C. Sie wird aber auf der DTA-Erhitzungskurve vollständig verdeckt durch die endotherme Dehydratisierung des Kaolinits, die sich bei der eingehaltenen Geschwindigkeit der Temperatursteigerung (100° C/10 min) im Bereich von 500—700° C vollzieht. Da die Dehydratisierung irreversibel ist, kann zur Bestimmung des Quarzgehaltes die reversible Rückumwandlung von β-Quarz in α-Quarz beim Abkühlen herangezogen werden. Auf der Abkühlungskurve ergibt sich bei etwa 573° C ein scharfer exothermischer Effekt. Die Größe dieses Einschnittes nimmt mit dem Quarzgehalt zu, so daß die Bestimmung durch Messung des Einschnittes unter Zuhilfenahme von Eichkurven möglich ist. H. KURTENACKER

Schlacken. *Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in basischen Schlacken.* S. IKEDA[2] untersucht den Einfluß der in den Schlacken vorkommenden Elemente auf die Intensität der Flammenemission von Ca und Mg. Die Bestimmung erfolgt für Calcium bei 554 mμ, für Magnesium bei 371 mμ. Zur Anregung dient eine Flamme mit 0,21 at Wasserstoff- und 1,75 at Sauerstoffdruck für Calcium, und 0,28 at Wasserstoff- sowie 2,1 at Sauerstoffdruck für Magnesium. Aluminium und Phosphor über 5 μg ml stören, doch wird die Depression durch Aluminium von über 50 μg ml bei Calcium und über 300 μg ml bei Magnesium konstant, so daß die Aluminiummenge zwischen 300 μg und 1 mg je ml schwanken kann. Der Calciumgehalt soll bei der Magnesiumbestimmung bei 1,2—1,7 mg/ml liegen. Kieselsäure sowie nicht zu große Mengen Eisen und Mangan stören nicht. Bei der Magnesiumbestimmung ist eine Untergrundkorrektur anzubringen, die bei 365 mμ bestimmt wird. — *Bestimmung von Calcium.* Man löst 0,5 g der Schlacke in 30 ml Salzsäure (1 : 1), füllt auf 100 ml auf, versetzt 25 ml davon mit einer Lösung, die 25 g Aluminium enthält, und füllt auf 500 ml auf. In dieser Lösung erfolgt die Bestimmung bei 554 mμ. Die Eichlösungen enthalten die gleiche Menge Aluminium wie die zu untersuchende Lösung. *Bestimmung von Magnesium.* Man löst 0,5 g Schlacke in 30 ml Salzsäure (1 : 1) und füllt auf 100 ml auf. (Dabei soll der Al-Gehalt zwischen 300 μg ml und 1 mg ml und der Ca-Gehalt

[1] Chem. Zvesti **10**, 116—119 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Akad. Wissensch. Bratislava (ČSR).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A 8, 134—141 (1956). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

zwischen 1,2—1,7 mg/ml liegen.) Die Bestimmung erfolgt bei 371 mμ unter Berücksichtigung des Untergrundes (bestimmt bei 365 mμ). — Die Methoden eignen sich zur Bestimmung von *Calciumoxyd und Magnesiumoxyd in Hochofenschlacken.* Etwa 40—46% CaO und 3—5% MgO werden mit Fehlern von + 0,4 bis — 1,8% für CaO und + 0,4 bis — 0,3% für MgO erfaßt. H. KURTENACKER

G. W. STANDEN und C. B. TENNANT[1] geben folgende Arbeitsvorschrift an, nach der der *Calciumgehalt von Hochofenschlacke* nach vorangegangener Abtrennung des Eisens flammenphotometrisch bestimmt werden kann: Man löst 0,250 g Probe in 15 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure unter Erwärmen, fügt 2 ml konz. Salpetersäure zu, um das Eisen zu oxydieren, verdampft zur Trockne, nimmt in 15 ml dest. Wasser und 10 ml konz. Salzsäure auf und füllt mit dest. Wasser auf 500 ml auf. 10 ml der filtrierten Lösung werden nach Verdünnen mit etwa 25 ml Wasser mit 10%iger Ammoniumhydroxydlösung bis zum Methylorangeumschlag neutralisiert. Man erwärmt 10—15 min zur Abscheidung des Eisens, füllt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert. 25 ml des Filtrats werden mit 0,1 ml 9.5%iger Salzsäure versetzt, mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und zur flammenphotometrischen Calciumbestimmung herangezogen. Die notwendigen Standardproben werden analog hergestellt, wobei eine Calciumcarbonateinwaage verarbeitet wird. — Zur Lichtzerlegung benutzen die Verff. ein Beckman-DU-Flammenphotometer mit Multiplier und dem Flammenzusatzgerät Modell 9200. Die Calciumintensität wird mit einer Spaltbreite von 0,1 mm bei der Wellenlänge 554 mμ gemessen. Die Anregung wird in einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme durchgeführt (Sauerstoffdruck: ~ 1,4 at, Wasserstoffdruck: ~ 0,35 at). Von allen Meßwerten wird die Untergrundstrahlung abgezogen, die auch bei dest. Wasser gemessen wird. Eine Analyse benötigt einschließlich der Vorarbeiten ungefähr 2 Std. Die Reproduzierbarkeit wird mit ~ 1,4% relativ vom Gehalt angegeben. Ein Vergleich mit naßchemisch gefundenen Ergebnissen zeigt, daß die flammenphotometrischen Werte alle etwas höher liegen. Die Verff. bringen daher eine entsprechende Korrektur an ihren Werten an. Abschließend wird über den Einfluß der Säurekonzentration berichtet. F. ROSENDAHL

Freies Calciumhydroxyd in Puzzolan- und Hochofenzementen und ihren Gemischen ist nach R. SERSALE und L. CALARESE[2] thermogravimetrisch bestimmbar. Der temperaturabhängige Gewichtsverlust wird photographisch registriert. Das Gerät wird mit Calciumhydroxyd geeicht, das durch Hydratisieren von aus reinem Calciumcarbonat gewonnenem Oxyd im Autoklaven hergestellt wird. Das Ausgangsmaterial trocknet man über Kalilauge und Phosphorpentoxyd. Das Erhitzen nimmt man in einem langsamen Stickstoffstrom vor, um störende Carbonatisierung zu vermeiden. Die thermische Zersetzung erfolgt bei 500 °C und ist durch einen deutlichen Knick (Gewichtsverlust) auf der Pyrolysekurve gekennzeichnet. Im Vergleich mit dem Extraktionsverfahren von B. FRANKE[3] liefert die thermographimetrische Methode sehr genaue Ergebnisse. H. FREYTAG

Für die Chlorbestimmung im Beton verwenden L. M. KULBERG und L. D. BORZOVA[4] die mercurimetrische Titration: 10—20 g der Betonprobe (zerrieben und gesiebt, 500 Maschen/cm) werden mit 25 ml 10%igem Ammoniak 10 min geschüttelt, dann wird mit Salpetersäure neutralisiert (Lackmus), zur Marke (250 ml) aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 20 ml des Filtrats werden mit 1 ml

[1] Analyt. Chemistry **28**, 858—860 (1956). New Jersey Zinc Co. Palmerton, Pa.
[2] Ann. Chimica **45**, 1045—1053 (1955). Univ. Neapel (Italien).
[3] Z. anorg. allg. Chem. **247**, 180 (1941).
[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 419 (1956) [Russisch]. Univ. Saratow.

6 n Salpetersäure und 0,15 ml einer gesättigten Lösung von β-Nitroso-α-naphthol versetzt und mit einer 0,05 n Quecksilber(II)-nitratlösung bis zum Auftreten der roten Trübung titriert; die Berechnung des Chlors erfolgt nach der üblichen einfachen Formel. — Das Auswaschen des Chlors aus dem Beton muß mit 10%igem Ammoniak erfolgen, da 5%iges Ammoniak nur 3—4, Wasser nur 1—2 Tage nach dem Abbinden des Betons alles Chlor extrahiert. A. v. Wilpert

Titanbestimmung in Ton, Schamotte und Ferrotitan durch amperometrische Titration mit Kupferonlösung. Kupferron wird an einer rotierenden Platin-Mikroanode leicht oxydiert und gibt dabei Diffusionsstufen, deren Höhe der Kupferronkonzentration proportional ist. Auf Grund dieses Verhaltens können Elemente amperometrisch titriert werden, die mit Kupferron unlösliche Niederschläge liefern. Ju. I. Usatenko und G. E. Beklešova[1] empfehlen das Verfahren unter anderem zur *Schnellbestimmung von Titan in Ton oder Schamotte*, nach Ju. I. Usatenko, G. E. Beklešova, E. I. Grenberg, M. Ja. Genis und E. E. Karpuša[2] eignet sich die Methode auch zur *Titanbestimmung in Ferrotitan*. In 0,15—0,5 n mineralsaurer Lösung wirken bis zu 6fache Überschüsse von Eisen (gegenüber Titan) nicht störend. — *Ausführung in Ferrotitan.* Man löst 0,2 g feingepulverte Probe in 20 ml Säuregemisch [600 ml Schwefelsäure (1 : 1) + 150 ml Salpetersäure (D 1,4) + 300 ml Salzsäure (D 1,19)], dampft bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein und löst den Rückstand in 50 ml Salzsäure (1 : 5). Titan löst sich meistens völlig. (Soll SiO_2 bestimmt werden, so filtriert, glüht, wägt und fluoriert man wie üblich; der Rückstand wird mit Pyrosulfat geschmolzen und die Lösung mit dem Grundfiltrat vereinigt). Die Lösung wird auf 250 ml aufgefüllt; davon werden 5 ml mit 25 ml Wasser versetzt und gegebenenfalls (meistens entbehrlich) mit Ammoniak bis zur dunkelgrünen Farbe (Methylviolett) neutralisiert. Nach Zusatz von 5 ml 1%iger Trilon B-Lösung und 5 g NaCl werden die Elektroden eingetaucht (rotierende Pt-Anode und Anschluß [Brücke] an das gesättigte Kalomel-Halbelement). Man legt eine äußere Spannung von 0,8 V an und titriert unter mechanischem Rühren mit Kupferronlösung, anfangs langsam (je 1 min warten), nach dem Äquivalenzpunkt rasch. Der Vergleich mit gewichts- und colorimetrischen Titanbestimmungen ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Die Analysendauer beträgt 30 min.
A. v. Wilpert

Auf die Bestimmung der Erdalkalien in Glas wenden M. W. Lerner und W. Riemann III[3] ihre kürzlich veröffentlichte Ionenaustauschermethode[4] erfolgreich an. Dieser geht eine Abscheidung der Erdalkalien als Sulfate voran, die dann als Jodide wieder in Lösung gebracht werden. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g einer Fensterglasprobe zersetzt man durch Flußsäure und Schwefelsäure. Nach dem Abrauchen bringt man das Schwefelsäurevolumen auf 5 ml, versetzt mit 40 ml 80%igem Äthanol, filtriert die noch unreinen Erdalkalisulfate ab und wäscht sie gründlich mit 80%igem Alkohol aus, der 10% Schwefelsäure enthält. Man spritzt dann den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit in ein Becherglas, gibt die Filterasche hinzu und verdünnt nach Zugabe von 7 g Ammoniumjodid und 40 ml konz. Salzsäure auf etwa 150 ml. Durch Einkochen und vorsichtiges Abrösten verflüchtigt man die Ammoniumsalze und überführt zugleich die unlöslichen Sulfate in lösliche Jodide.

[1] Zavodskaja Laborat. **21**, 779 (1955) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 528—529 (1956) [Russisch]. Chem.-technol. Inst. u. Rohrwalzwerk Lenin, Dnjepropetrovsk.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 439—441 (1955). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA).

[4] Lerner, M. W., and W. Riemann III: Analyt. Chemistry **26**, 610 (1954); vgl. diese Z. **145**, 205 (1955).

Den Rückstand nimmt man mit Salzsäure auf, oxydiert mit Brom und führt die Abtrennung des Eisens und Aluminiums mit Ammoniak zweimal durch. Die vereinigten Filtrate engt man auf 40 ml ein, macht mit Ätznatronplätzchen stark alkalisch und fällt mit 3 g Natriumcarbonat die Erdalkalien. Die abfiltrierten Carbonate überführt man in wasserfreie Chloride, die mit 5 ml Wasser gelöst und der Ionenaustauschchromatographie in der geschilderten Weise[1] unterworfen werden. Für die Flintglasanalyse ersetzt man Schwefelsäure durch Überchlorsäure, nimmt mit verd. Salpetersäure auf und entfernt Blei durch doppelte Sulfidfällung.
J. Suin de Boutemard

Als Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium im flußmittelbehandelten Agglomerat ist nach A. N. Tkačenko und R. A. Geller[2] die Fällung mit titrierter Natriumoxalatlösung und Rücktitration des Überschusses mit Permanganat anwendbar. SiO_2, Fe, Al, Mn (bis 5%) Mg u. a. stören nicht. — *Ausführung.* 0,5 g des Agglomerats werden mit Wasser benetzt und in 25 ml Salzsäure (D 1,19) unter Erwärmen und Umschütteln gelöst. Nach Zusatz von 50—75 ml heißem Wasser wird mit 20 ml 2%iger Na-Oxalatlösung und 25—30 ml 25%igem NH_3 gefällt, 5 min gekocht, gekühlt und zur Marke (200 ml) aufgefüllt. Die Hälfte des Filtrats wird mit 20 ml Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert, sodann bei 80° C mit $KMnO_4$-Lösung bis zur blaßrosa Farbe titriert. Die Abweichungen übersteigen nicht 0,3%, die Analysendauer beträgt 25—30 min. A. v. Wilpert

Die Spektralanalyse von Siliciumcarbid, welche F. Rost[3] behandelt, begegnet dadurch besonderen Schwierigkeiten, daß es kaum möglich ist, geeignete Eichmischungen auf Carbidbasis mit erträglichem experimentellem Aufwand herzustellen. Verf. verwendet daher den Kunstgriff, Eichmischungen nicht mit SiC, sondern mit SiO_2 herzustellen, welches im Bergkristall in ausreichender Reinheit zur Verfügung steht. Trotz gewisser Unterschiede im spektrochemischen Verhalten lassen sich Eichmischungen mit Quarz zur Analyse von Siliciumcarbid verwenden, was durch mehrere Eichkurven und durch Untersuchung des zeitlichen Intensitätsverlaufs geprüft wird. Bei der Schwierigkeit entsprechender chemischer Analysen ergibt sich deutlich die Überlegenheit der Spektralanalyse für die relative Gehaltsbestimmung verunreinigender Fremdelemente, speziell Al, Fe, Ti und Mg, die mit einem mittleren Fehler von 7—15% durchgeführt werden kann. J. van Calker

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Braunstein nach der Eisen(II)-sulfat- oder der Oxalat-Methode führt nach Untersuchungen von M. J. Katz, R. C. Clarke und W. F. Nye[4] nur dann zu übereinstimmenden Werten, wenn man *unter Luftausschluß* arbeitet. Die Verff. haben beide Methoden an natürlichen und künstlichen Produkten studiert. Besonders bei der Analyse künstlicher Produkte nach der Oxalatmethode treten Luftoxydationsfehler auf, die von der Herkunft der Probe stark abhängen und die auch von einem etwaigen Eisengehalt der Probe beeinflußt werden. K. Brodersen

Zur Spektralanalyse von Magnesit und der angeschweißten Schmelze am Boden der Martinöfen verfährt man nach N. V. Kandler, A. V. Mitrošina und I. L. Šmulenson[5] wie folgt: Die Einwaage (0,3 g Anschweiße, 0,1 g Magnesit) wird in

[1] Vgl. Fußnote [4] S. 62.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 543 (1956) [Russisch]. Kirow-Fabrik, Makejewo.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 343—352. Techn. Hochschule München.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 507—508 (1956). Signal Corps Eng. Labs., Fort Monmouth, N. J. (USA).

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 440—441 (1956) [Russisch]. Fabrik für metallurg. Ausrüstung, Dnjepropetrovsk.

6 n Salpetersäure und 0,15 ml einer gesättigten Lösung von β-Nitroso-α-naphthol versetzt und mit einer 0,05 n Quecksilber(II)-nitratlösung bis zum Auftreten der roten Trübung titriert; die Berechnung des Chlors erfolgt nach der üblichen einfachen Formel. — Das Auswaschen des Chlors aus dem Beton muß mit 10%igem Ammoniak erfolgen, da 5%iges Ammoniak nur 3—4, Wasser nur 1—2 Tage nach dem Abbinden des Betons alles Chlor extrahiert. A. v. Wilpert

Titanbestimmung in Ton, Schamotte und Ferrotitan durch amperometrische Titration mit Kupferonlösung. Kupferron wird an einer rotierenden Platin-Mikroanode leicht oxydiert und gibt dabei Diffusionsstufen, deren Höhe der Kupferronkonzentration proportional ist. Auf Grund dieses Verhaltens können Elemente amperometrisch titriert werden, die mit Kupferron unlösliche Niederschläge liefern. Ju. I. Usatenko und G. E. Beklešova[1] empfehlen das Verfahren unter anderem zur *Schnellbestimmung von Titan in Ton oder Schamotte*, nach Ju. I. Usatenko, G. E. Beklešova, E. I. Grenberg, M. Ja. Genis und E. E. Karpuša[2] eignet sich die Methode auch zur *Titanbestimmung in Ferrotitan*. In 0,15—0,5 n mineralsaurer Lösung wirken bis zu 6fache Überschüsse von Eisen (gegenüber Titan) nicht störend. — *Ausführung in Ferrotitan.* Man löst 0,2 g feingepulverte Probe in 20 ml Säuregemisch [600 ml Schwefelsäure (1 : 1) + 150 ml Salpetersäure (D 1,4) + 300 ml Salzsäure (D 1,19)], dampft bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein und löst den Rückstand in 50 ml Salzsäure (1 : 5). Titan löst sich meistens völlig. (Soll SiO_2 bestimmt werden, so filtriert, glüht, wägt und fluoriert man wie üblich; der Rückstand wird mit Pyrosulfat geschmolzen und die Lösung mit dem Grundfiltrat vereinigt). Die Lösung wird auf 250 ml aufgefüllt; davon werden 5 ml mit 25 ml Wasser versetzt und gegebenenfalls (meistens entbehrlich) mit Ammoniak bis zur dunkelgrünen Farbe (Methylviolett) neutralisiert. Nach Zusatz von 5 ml 1%iger Trilon B-Lösung und 5 g NaCl werden die Elektroden eingetaucht (rotierende Pt-Anode und Anschluß [Brücke] an das gesättigte Kalomel-Halbelement). Man legt eine äußere Spannung von 0,8 V an und titriert unter mechanischem Rühren mit Kupferronlösung, anfangs langsam (je 1 min warten), nach dem Äquivalenzpunkt rasch. Der Vergleich mit gewichts- und colorimetrischen Titanbestimmungen ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Die Analysendauer beträgt 30 min.
A. v. Wilpert

Auf die Bestimmung der Erdalkalien in Glas wenden M. W. Lerner und W. Riemann III[3] ihre kürzlich veröffentlichte Ionenaustauschermethode[4] erfolgreich an. Dieser geht eine Abscheidung der Erdalkalien als Sulfate voran, die dann als Jodide wieder in Lösung gebracht werden. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g einer Fensterglasprobe zersetzt man durch Flußsäure und Schwefelsäure. Nach dem Abrauchen bringt man das Schwefelsäurevolumen auf 5 ml, versetzt mit 40 ml 80%igem Äthanol, filtriert die noch unreinen Erdalkalisulfate ab und wäscht sie gründlich mit 80%igem Alkohol aus, der 10% Schwefelsäure enthält. Man spritzt dann den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit in ein Becherglas, gibt die Filterasche hinzu und verdünnt nach Zugabe von 7 g Ammoniumjodid und 40 ml konz. Salzsäure auf etwa 150 ml. Durch Einkochen und vorsichtiges Abrösten verflüchtigt man die Ammoniumsalze und überführt zugleich die unlöslichen Sulfate in lösliche Jodide.

[1] Zavodskaja Laborat. **21**, 779 (1955) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 528—529 (1956) [Russisch]. Chem.-technol. Inst. u. Rohrwalzwerk Lenin, Dnjepropetrovsk.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 439—441 (1955). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA).

[4] Lerner, M. W., and W. Riemann III: Analyt. Chemistry **26**, 610 (1954); vgl. diese Z. **145**, 205 (1955).

Den Rückstand nimmt man mit Salzsäure auf, oxydiert mit Brom und führt die Abtrennung des Eisens und Aluminiums mit Ammoniak zweimal durch. Die vereinigten Filtrate engt man auf 40 ml ein, macht mit Ätznatronplätzchen stark alkalisch und fällt mit 3 g Natriumcarbonat die Erdalkalien. Die abfiltrierten Carbonate überführt man in wasserfreie Chloride, die mit 5 ml Wasser gelöst und der Ionenaustauschchromatographie in der geschilderten Weise[1] unterworfen werden. Für die Flintglasanalyse ersetzt man Schwefelsäure durch Überchlorsäure, nimmt mit verd. Salpetersäure auf und entfernt Blei durch doppelte Sulfidfällung.

J. Suin de Boutemard

Als Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium im flußmittelbehandelten Agglomerat ist nach A. N. Tkačenko und R. A. Geller[2] die Fällung mit titrierter Natriumoxalatlösung und Rücktitration des Überschusses mit Permanganat anwendbar. SiO_2, Fe, Al, Mn (bis 5%) Mg u. a. stören nicht. — *Ausführung.* 0,5 g des Agglomerats werden mit Wasser benetzt und in 25 ml Salzsäure (D 1,19) unter Erwärmen und Umschütteln gelöst. Nach Zusatz von 50—75 ml heißem Wasser wird mit 20 ml 2%iger Na-Oxalatlösung und 25—30 ml 25%igem NH_3 gefällt, 5 min gekocht, gekühlt und zur Marke (200 ml) aufgefüllt. Die Hälfte des Filtrats wird mit 20 ml Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert, sodann bei 80° C mit $KMnO_4$-Lösung bis zur blaßrosa Farbe titriert. Die Abweichungen übersteigen nicht 0,3%, die Analysendauer beträgt 25—30 min. A. v. Wilpert

Die Spektralanalyse von Siliciumcarbid, welche F. Rost[3] behandelt, begegnet dadurch besonderen Schwierigkeiten, daß es kaum möglich ist, geeignete Eichmischungen auf Carbidbasis mit erträglichem experimentellem Aufwand herzustellen. Verf. verwendet daher den Kunstgriff, Eichmischungen nicht mit SiC, sondern mit SiO_2 herzustellen, welches im Bergkristall in ausreichender Reinheit zur Verfügung steht. Trotz gewisser Unterschiede im spektrochemischen Verhalten lassen sich Eichmischungen mit Quarz zur Analyse von Siliciumcarbid verwenden, was durch mehrere Eichkurven und durch Untersuchung des zeitlichen Intensitätsverlaufs geprüft wird. Bei der Schwierigkeit entsprechender chemischer Analysen ergibt sich deutlich die Überlegenheit der Spektralanalyse für die relative Gehaltsbestimmung verunreinigender Fremdelemente, speziell Al, Fe, Ti und Mg, die mit einem mittleren Fehler von 7—15% durchgeführt werden kann. J. van Calker

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Braunstein nach der Eisen(II)-sulfat- oder der Oxalat-Methode führt nach Untersuchungen von M. J. Katz, R. C. Clarke und W. F. Nye[4] nur dann zu übereinstimmenden Werten, wenn man *unter Luftausschluß* arbeitet. Die Verff. haben beide Methoden an natürlichen und künstlichen Produkten studiert. Besonders bei der Analyse künstlicher Produkte nach der Oxalatmethode treten Luftoxydationsfehler auf, die von der Herkunft der Probe stark abhängen und die auch von einem etwaigen Eisengehalt der Probe beeinflußt werden. K. Brodersen

Zur Spektralanalyse von Magnesit und der angeschweißten Schmelze am Boden der Martinöfen verfährt man nach N. V. Kandler, A. V. Mitrošina und I. L. Šmulenson[5] wie folgt: Die Einwaage (0,3 g Anschweiße, 0,1 g Magnesit) wird in

[1] Vgl. Fußnote [4] S. 62.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 543 (1956) [Russisch]. Kirow-Fabrik, Makejewo.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 343—352. Techn. Hochschule München.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 507—508 (1956). Signal Corps Eng. Labs., Fort Monmouth, N. J. (USA).

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 440—441 (1956) [Russisch]. Fabrik für metallurg. Ausrüstung, Dnjepropetrovsk.

entsprechenden Aldehyden, die auf Grund der Farbreaktion von K. Fujiwara[1] mit Pyridin und Lauge erfaßt werden. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift ist das Lambert-Beersche Gesetz bis zu 1500 μg α-Glucochloralose bzw. bis zu 1200 μg β-Glucochloralose erfüllt. Die kleinste bestimmbare Menge beträgt 100 μg je 4 ml. — *Arbeitsvorschrift.* Man mischt 4 ml der Lösung von α-Glucochloralose bzw. 8 ml der Lösung von β-Glucochloralose mit 2 ml 0,02 m HJO_4-Lösung, läßt 20 min bei Raumtemperatur stehen und fügt 8 ml frisch bereitete 2%ige KOH-Lösung sowie 10 ml Pyridin zu. Hierauf erhitzt man genau 4 min im Thermostaten auf 80°C, taucht 5 min in kaltes fließendes Wasser und mißt die Farbe innerhalb 3 min unter Verwendung von Grünfilter Nr. 525 B (Fisher-Elektrophotometer) gegen eine Lösung der Reagentien. Z. Stejskal

Die Bestimmung von β-Glucochloralose neben α-Glucochloralose führen L. Kuča, A. Borovanský und A. Sekera[2] durch Messung der Ultrarotabsorption bei 754 cm^{-1} aus. Bei dieser Wellenlänge besitzt die β-Verbindung ein starkes Absorptionsmaximum, während die α-Verbindung wenig absorbiert. Die Werte werden auf die Extinktion bei 3310 cm^{-1} bezogen, die für beide Isomere gleich stark ist. Man kann noch 1% der β-Verbindung in der α-Verbindung bestimmen. Bis zu einem Gehalt von 45% der β-Verbindung ist die Eichkurve praktisch eine Gerade. Die relativen Analysenfehler betragen bei einem Gehalt von 5,5% der β-Verbindung 6%, bei 13% β-Verbindung 3%. Gemessen wird in einer Suspension der sehr fein zerriebenen Probe in Vaseline. A. Kurtenacker

Über den Nachweis von β-Phenyl-isopropylamin (Simpamin) (I) neben N-Methyl-phenyl-isopropylamin (Pervitin) (II) und von Ephedrin mit Hilfe von *Kaliumwismutjodid* und *Kaliumwismutbromid*[3] berichtet G. Cavicchi-Sandri[4]. I liefert in schwach schwefelsaurer Lösung mit dem Reagens zwei verschiedene Verbindungen von unterschiedlicher Kristalltracht und Farbe. Bei hoher I-Konzentration mit geringer Reagensmenge in der Kälte entsteht eine von diesen Verbindungen allein in Form glänzender orangegelber Blättchen von der Zusammensetzung $BiJ_3 \cdot 2\,HJ \cdot C_9H_{12}N$. Erhitzt man die Probelösung vorsichtig und versetzt sie mit einer großen Reagensmenge, so scheidet sich zuerst die erste Form aus, die wieder verschwindet, worauf prachtvolle tiefrote Prismen der Verbindung $BiJ_3 \cdot HJ \cdot C_9H_{12}N \cdot 4\,H_2O$ auftreten. Dieses charakteristische Verhalten gestattet rasche und sichere Identifizierung von I in seinen Lösungen und in Therapeutica. — II liefert stets nur eine kristallisierte Verbindung, $BiJ_3 \cdot HJ \cdot C_{10}H_{15}N \cdot 2\,H_2O$, in Form langer granatroter Prismen, die von den I-Kristallen eindeutig unterscheidbar sind. Mit Bromwismutsäure in bromwasserstoffsaurer Lösung liefert I blaßgelbe Würfel: $BiBr_3 \cdot 3\,HBr \cdot 3\,C_9H_{12}N \cdot 3\,H_2O$. II gibt unter diesen Bedingungen überhaupt kein Bromwismutat. — *Ephedrinlösungen* geben mit Kaliumwismutjodid dünne, tiefrote sehr charakteristische Nadeln, mit Bromwismutsäure in bromwasserstoffsaurer Lösung goldgelbe, leuchtende Blättchen von der Zusammensetzung $BiBr_3 \cdot 2\,HBr \cdot 2\,C_{10}H_{15}NO \cdot 3\,H_2O$. H. Freytag

Oscillopolarographische Bestimmung von Mezcalin. D. Kalář[5] hat das polarographische Verhalten von *Mezcalin* [β-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-äthylamin] mit dem Polaroskop und an der Tropfelektrode (m = 2,6 mg sec, t = 2,5 sec, 43 cm Hg-Säule) untersucht und festgestellt, daß vor allem in 1 n Kalilauge Oscillogramme erhalten werden, die einen typischen kathodischen Einschnitt bei 1,3 V besitzen,

[1] S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33 (1914/15).
[2] Československ. Farmac. **4**, 412—414 (1955). Univ. Brünn (ČSR).
[3] Cavicchi, G.: Mikrochem. **36/37**, 1015 (1951); vgl. diese Z. **141**, 397 (1954).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 244—251. Univ. Ferrara (Italien).
[5] Pharmazie **11**, 268—269 (1956). Univ. Brünn (ČSR).

der sich genau ausmessen läßt (Entfernung bis zur Achse der Depolarisationspotentiale) und zur quantitativen Analyse ausgenutzt werden kann. K. Cruse

Zur polarographischen Citralbestimmung in Citralpflanzen verwendet J. Holubek[1] folgendes *Verfahren*. Aus einer Pflanzeneinwaage, die 0,03—0,04 ml ätherisches Öl liefert, wird das ätherische Öl zunächst durch Destillation gewonnen und mit Äther verdünnt. Im Meßkolben von 50 ml wird die Hauptmenge an Äther im Wasserbad abgedampft, dann mit 0,1 n Lithiumchloridlösung in 60%igem Äthylalkohol aufgefüllt. Zu 5 ml dieser Lösung werden im Polarographiergefäß 5 Tropfen 0,5%ige Gelatinelösung gegeben. Schließlich wird nach Durchleiten von Stickstoff bei —1,0 V beginnend polarographiert ($t = 4{,}1$ sec, $m = 2{,}23$ mg/sec). Die Diffusionsstromstufenhöhe ist abhängig vom Alkoholgehalt, der daher konstant zu halten ist. Im übrigen ist die Stufenhöhe bei Gehalten bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ g in 50 ml der Konzentration linear proportional. Der Analysenfehler liegt bei etwa 1%. K. Cruse

Die Analyse von Phenobarbital in pharmazeutischen Präparaten durch argentometrisch-potentiometrische Titration beschreibt J. I. Bodin[2]. Basierend auf einer Arbeit von H. Budde[3] beruht sie auf der quantitativen Reaktion von 1 Mol Silberion mit 1 Mol Barbiturat zu einem schwach dissoziierten Salz, welches in verdünnter Natriumcarbonatlösung löslich ist. Das Endpunktspotential entspricht dem einer gesättigten Silbercarbonatlösung in Anwesenheit eines Carbonatüberschusses. — *Ausführung*. Entsprechend der Zusammensetzung des Lösungsmittels, in dem die Probe gelöst wird, wird eine Lösung aus 10,00 ml 95%igem Alkohol, 50 ml 3%iger Natriumcarbonatlösung, 1 ml 0,01 n Silbernitratlösung und destilliertem Wasser auf 100 ml frisch bereitet. Das Potential dieser Standardlösung (Silber-Indicatorelektrode, gesätt. Kalomelelektrode) wird vor der Titration einer jeden Probe bestimmt und dient als Endpunktspotential, bis zu welchem die Probe titriert wird. Das Potential beträgt 232 ± 12 mV. Als Korrektur für den Leerwert werden 0,1 ml von dem Volumen der bei jeder Titration verbrauchten 0,1 n Silbernitratlösung abgezogen. — Zur *Titration des Phenobarbitals* mischt man eine etwa 200 mg entsprechende Menge der Zubereitung mit genau 10 ml 95%igem Alkohol, fügt 50 ml 3%ige Natriumcarbonatlösung hinzu und ergänzt mit Wasser auf 100 ml. — Abweichend hiervon wird bei *Elixieren* verfahren, von denen man 50 ml mit 50 ml 3%iger Natriumcarbonatlösung mischt und bis zu dem Potential titriert, das man von einer Lösung aus 7 ml absolutem Alkohol, 50 ml 3%iger Natriumcarbonatlösung, 1,00 ml 0,01 n Silbernitratlösung und Wasser auf 100 ml erhält. — Bei *Anwesenheit von Stearaten* in Tabletten oder Kapseln werden etwa 500 mg Phenobarbital entsprechende Mengen mit Hilfe von genau 25 ml 95%igem Alkohol in einen 250 ml-Meßkolben übertragen und 25 ml Wasser zugefügt. Nach gründlichem Durchschütteln fügt man 125 ml 3%ige Natriumcarbonatlösung zu, schüttelt und verdünnt bis zur Marke mit Wasser. Bei der anschließenden Filtration durch Whatmann Nr. 42-Filtrierpapier werden die ersten 25 ml Filtrat verworfen. 100 ml Filtrat werden wie oben titriert. — Nicht anwendbar ist die Methode in Anwesenheit von Halogeniden, Ammonium-Ionen, sowie Natrium-, Calcium- und Magnesiumstearaten. Größere Mengen Polyäthylenglykole, Alkohole, Methenamine und Aceton müssen in der Standardlösung berücksichtigt werden. Die Zuverlässigkeit und Schnelligkeit dieser Dead stop-Titration wird betont, eine Genauigkeit bis 0,2% kann erreicht werden. K. Wagner

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 129—134 (1956). Inst. Heilpflanzenforsch., Prag (ČSR).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 185—187 (1956). Univ. Madison, Wisc. (USA).

[3] Apotheker-Ztg. **49**, 295 (1934); vgl. diese Z. **107**, 375 (1936).

Bei der potentiometrischen Titration von Veronal (Ver.) oder Medinal (Na-Salz der Diäthylbarbitursäure) mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in Gegenwart von 1 g Na_2CO_3 bildet sich nach Untersuchungen von Ja. M. Perelman[1] zunächst das Na-Salz der Argentodiäthylbarbitursäure ([Ver. Ag]Na), dessen Bildung beim ersten Potentialsprung beendet ist, wonach bis zum zweiten Sprung die Bildung des disubstuierten Ag-Salzes der Diäthylbarbitursäure (oder nach Ansicht des Verf. des Ag-Salzes der Argentodiäthylbarbitursäure) erfolgt; es fällt dabei aus. Nach dem zweiten Potentialsprung (Bildung der Verbindung Ver. Ag_2) folgt noch ein ganz flaches Maximum: es fällt Ag_2CO_3 aus. Der zweite Potentialsprung (Bildung der Verbindung Ver. Ag_2) tritt nicht bei allen Titrationen auf, während der erste Sprung in alkoholischen Lösungen erheblich höher ist. Bei der potentiometrischen Titration im Beisein von Bromiden tritt ein starker Potentialsprung am Ende der Bromidtitration auf, so daß Bromide im selben Gang mittitriert werden können, während Chloride allein keinen Sondersprung für das Cl-Ion liefern. Der Titrationsfehler beträgt für Bromid $\pm$ 1, für Veronal $\pm$ 2%; in Abwesenheit von Bromid beträgt der Titrationsfehler für Veronal $\pm$ 1,2%. Aus den potentiometrischen Kurven ergibt sich die Instabilitätskonstante des löslichen Komplexiones der Argentodiäthylbarbitursäure zu $4{,}7 \cdot 10^{-8}$, während das Löslichkeitsprodukt des unlöslichen Niederschlages Ver. Ag_2 (unter Anwendung der Konzentrationskette [+]Ag, 0,1 bis 0,2 n $AgNO_3$ KNO_3/Ver. Ag_2, Ag [−]) zu $6{,}2 \cdot 10^{-12}$ bestimmt worden ist.

Im Anschluß an die vorstehenden Beobachtungen untersucht Ja. M. Perelman[2] den Einfluß des p_H-Wertes auf die Komplexbildung der Barbiturate mit Silbernitrat. Bei p_H 9,2 erscheinen die Komplexe [(Barb.)$_2$Ag]Na und (Barb.)Ag_2 auf der Titrationskurve, bei p_H 11,2 und höher tritt der Komplex (Barb.Ag)Na auf. Für die praktische *Bestimmung von Veronal* eignet sich die Titration mit Silbernitrat in boraxhaltiger Lösung, wobei die Resultate durch Zusatz von Calciumcarbonat noch verbessert werden. Man löst 0,2—0,25 g Veronal in 40 ml Wasser, gibt 1 g Borax und 0,3 g $CaCO_3$ zu und läßt 0,1 n $AgNO_3$-Lösung zunächst in 1 ml-, gegen Ende der Titration in 0,2 ml-Anteilen zufließen. Die Potentialeinstellung braucht etwa 2 min. Die Fehler betragen 1 –1,5%. – Für *Malil* (Diallylbarbitursäure) bestimmt Verf. die Instabilitätskonstante des Komplexes (Mal.Ag)Na zu $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ bei 20° C und das Löslichkeitsprodukt von Mal.Ag_2 zu $0{,}18 \cdot 10^{-13}$ bei 15° C. A. v. Wilpert

Bestimmung von Chloramphenicol. M. Nagawa und H. Shindo[3] erhitzen Chloramphenicol mit 4%iger Salzsäure 1 Std lang in einem kochenden Wasserbad und bestimmen die freigewordenen Aminogruppen *azotometrisch* nach der van Slykeschen Methode. Bei Verwendung einer gesättigten Salzlösung werden gute Ergebnisse erzielt. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 50 µg Chloramphenicol; bis zu 20 µg ist die Bestimmung mit leichten Fehlern noch möglich. K. Wagner

Nach A. Brunzell[4] sind *zur Bestimmung von Chloramphenicol in pharmazeutischen Zubereitungen* einfache oder Gegenstromextraktionen oft mit sehr gutem Erfolg anwendbar. Die Verteilungskoeffizienten von Chloramphenicol zwischen Wasser und organischem Lösungsmittel sind je nach Art des Lösungsmittels sehr verschieden groß und betragen z. B. für Wasser/Äthylacetat 0,03, für Wasser/Benzol 28, für 0,1 n Salzsäure/Trichloräthylen 100. Die Werte sind wenig oder gar nicht

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 241–247 (1956) [Russisch]. Chem.-pharm. Inst. Leningrad.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 466–469 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

[3] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 99—100 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Sankyo Co., Ltd., Tokyo (Japan).

[4] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 329–333 (1956). State Pharmaceut. Lab. Stockholm (Schweden).

p_H-abhängig. Es gelingt daher leicht, Chloramphenicol von den üblichen Beimengungen in den pharmazeutischen Zubereitungen quantitativ zu trennen. Die Trennung des Chloramphenicols von Dihydrostreptomycin und Lactose in Kapseln gelingt z. B. durch Ausschütteln mit Äthylacetat aus der wäßrigen Lösung, von Methyl-p-hydroxybenzoat in Augentropfen durch Ausschütteln mit Trichloräthylen aus 0,1 n salzsaurer Lösung, von Dimethylacetamid in Injektionen durch Ausschütteln mit Äther aus 0,1 n salzsaurer Lösung, von Propylenglykol, Glycerin und Amylocainhydrochlorid in Ohrtropfen durch Ausschütteln mit Äthylacetat aus 0,1 n salzsaurer Lösung, von Weichparaffin oder Kakaobutter in Salben bzw. Suppositorien mit Benzol aus der wäßrigen Lösung. Das abgetrennte Chloramphenicol kann durch seinen Schmelzpunkt und die spez. Drehung (opt. Aktivität) identifiziert und von seinen Isomeren unterschieden werden. Zusatzversuche zeigen, daß die Trennungsverfahren sehr genaue Werte liefern. In Zubereitungen, die Wasser enthalten, ist es notwendig, den Hydrolysegrad des Chloramphenicols zu bestimmen, indem man sein Hydrolyseprodukt Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol durch Ausschütteln der auf p_H 6 gepufferten Lösung mit Äthylacetat abtrennt und seine Menge feststellt. K. Machner

Die polarographische Bestimmung von wirksamen Azoverbindungen in Heilsalben schlagen G. Dušinský und Z. Gruntová[1] vor. Die Azoverbindungen werden in weitem p_H-Bereich an der Quecksilbertropfkathode bei verhältnismäßig positiven Halbstufenpotentialen zu Hydrazoverbindungen reduziert. Zur Isolierung der Wirkstoffe aus den Salben eignet sich 50 Vol.-%ige Essigsäure, die die Salbengrundlagen im Gegensatz zu den bisher verwendeten Extraktionsmitteln praktisch nicht löst. Die Salbengrundlagen (weiße oder gelbe Vaseline, weißes Wachs, Lanettewachs, Wollfett, Celanogen, sowie kleine Mengen von flüssigem Paraffin und ätherischen Ölen) beeinflussen daher die Bestimmungen nicht. Die Untersuchungen beziehen sich auf *Pellidol (Diacetyl-o-aminoazotoluol)* (I), *Epitegin (o-Aminoazotoluolmethansulfosaures Natrium)* (II) und *Interazin (Azotoluol-azo-dihydrocuprein)* (III). Die Halbstufenpotentiale (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen) sind für I — 0,09 V, für II + 0,02 V, für III + 0,03 V und — 0,11 V. Lineare Abhängigkeit zwischen Stufenhöhe und Konzentration besteht in folgenden Konzentrationsbereichen: I $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$ m, II und III $1 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-4}$ m. — *Ausführung. 1. Unguentum Pellidoli.* Die Einwaage mit 0,01 0,025 g I wird 1mal mit 20 und 3mal mit je 10 ml 50%iger Essigsäure ausgekocht. Die Extrakte werden mit der 50%igen Essigsäure auf 50 ml ergänzt. Eine Abnahme mit 0,5—2,5 mg I bringt man mit der Säure auf 5 ml, fügt 5 ml Äthanol, 2 ml 5 m Natriumacetatlösung und 8 ml Wasser zu, entlüftet mit indifferentem Gas und polarographiert von + 0,2 V bis — 0,6 V. — *2. Unguentum Epitegini.* Man verfährt wie bei 1 mit dem Unterschied, daß die Abnahme mit 0,5 -2 mg II mit 50%iger Essigsäure auf 4 ml gebracht und mit 1 ml 0,1%iger Lösung von saurem Fuchsin in 50%iger Essigsäure (Maximumunterdrücker) und 15 ml Wasser versetzt wird. — *3. Unguentum Interazini* wird wie 2 untersucht, man polarographiert aber von + 0,2 V bis — 0,8 V und mißt die Summe beider Stufen. Die Auswertung erfolgt in allen Fällen mit Hilfe von Standardlösungen. A. Kurtenacker

Die Papierionophorese und Papierchromatographie verschiedener Analgetica wird nach G. Wagner[2] am besten unter folgenden Bedingungen ausgeführt. *Salicylsäurederivate — Salicylsäure, Salicylsäureamid und Salicylsäureisopropylamid* — sind auf Papier trennbar, das mit 0,1 m Glykokoll-NaOH-Lösung von p_H 10

[1] Československ. Farmac. **4**, 445—448 (1955) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **829**, 8—15 (1956). Univ. Greifswald.

aufwärts vorbehandelt ist und wenn mit an Wasser gesättigtem n-Butanol oder mit n-Butanol und 10%igem Ammoniak (2 : 1) entwickelt wird. Acetylsalicylsäure wird hierbei zum größten Teil verseift und kann nur als Salicylsäure festgestellt werden. Acetylsalicylsäure und Salicylsäure wandern in saurer Lösung gleich schnell. 5—10 μg Salicylsäurederivate sind mit 5 -10%iger Eisenchloridlösung als violette Flecken noch nachweisbar. Acetylierte m- und p-Oxybenzoesäuren wandern mit wäßrigem Butanol entwickelt schneller als die Säuren und lassen sich gut trennen. Die Identifizierung erfolgt leicht mit MILLONS Reagens. — Wird in saurer Pufferlösung (Natriumcitrat- oder Phosphatpufferlösung) bei p_H 4 oder 5 auf 5 · 50 cm langen Streifen (Sch. & Sch. Nr. 2043b) 6 Std mit 210 V elektrolysiert, dann werden auch Salicylsäure und Acetylsalicylsäure einwandfrei trennbar. Ionophoretisch werden Salicylsäure, Salicylsäureamid und das Isopropylamid am besten bei p_H 10—12 getrennt. — *Pyrazolonderivate (Antipyrin, Aminoantipyrin, Methylaminoantipyrin und Pyramidon)* können papierchromatographisch bei p_H 3—4 mit wäßrigem Butanol getrennt werden. Auch hier werden 5 –10 μg noch erfaßt (Identifizierung mit DRAGENDORFF-Reagens). Aminoantipyrin wird neben Pyramidon über die Diazotierung identifiziert. Elektrophoretisch werden Antipyrin und Pyramidon bei p_H 2 einwandfrei in 6 Std getrennt, da letzteres nur elektroosmotisch wandert. *Irgapyrin (Wofapyrin)* wird durch Alkalien in seine Komponenten *Pyramidon* und *Butazolidin* zerlegt. Da letzteres anodisch wandert, können beide nach Elektrolyse im Streifen mit MILLONS Reagens einzeln identifiziert werden. K. CRUSE

Die Bestimmung von 3-(1 -Phenylpropyl)-4-oxycumarin (Marcoumar) wird nach J. BEDNÁŘ[1] auf Grund der Reaktion mit diazotiertem p-Nitranilin colorimetrisch durchgeführt. In Anwesenheit von Natriumacetat bildet sich ein gelbes Produkt, das aus saurem Medium quantitativ in Benzol übergeht. Die Farbintensität der Benzolschicht wird unter Anwendung des blauen Filters S 47 im PULFRICH-Photometer gemessen. — *Ausführung.* Das diazotierte p-Nitranilin wird frisch bereitet, indem man aus 2 ml 1%iger p-Nitranilinlösung in 1 n Salzsäure mit 2 ml 1%iger Natriumnitritlösung mischt, nach 2 min 2 ml 5%ige Harnstofflösung zufügt und nach weiteren 5 min auf 20 ml auffüllt. Die Eichkurve wird hergestellt, indem man 0,25—2,5 mg Marcoumar in 5 ml 10%iger Natriumacetatlösung unter Erwärmen löst und die Lösung nach dem Abkühlen mit 2 ml Lösung von diazotiertem p-Nitranilin versetzt. Nach 20 min säuert man mit 1 ml 25%iger Salzsäure an, schüttelt mit 10 ml Benzol aus, trocknet die Benzolschicht mit Natriumsulfat und mißt sofort in 2 cm-Küvetten gegen das Blindgemisch (ohne Marcoumar). Aus Tabletten wird der Wirkstoff mit 10%iger Natriumacetatlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade extrahiert. Der Bestimmungsfehler beträgt etwa $\pm$ 5%.

Z. STEJSKAL

1,8-Dihydroxyanthrachinon, 1,8-Dihydroxy-3-methylanthrachinon und 1,8-Dihydroxy-3-methylanthron (und Derivate), die therapeutisch verwendet werden, sind nach A. ANASTASI, U. GALLO und E. MECARELLI[2] *potentiometrisch* mit 0,1 n Natriummethylatlösung titrierbar, die nach J. S. FRITZ und N. M. LISICKI[3] hergestellt und gegen in einem Benzol-Methanol-Gemisch gelöste Benzoesäure eingestellt wird. Als Lösungsmittel für die Proben erweist sich Pyridin als sehr geeignet. Zur Ausführung gibt man etwa 0,1 g Substanz in ein schmales und hohes Becherglas mit 50 ml mit Na-methylat neutralisiertem Pyridin. Man verschließt mit einem Gummistopfen, um Luftzutritt zu vermeiden, durch den die Elektrodenleitungen

[1] Československ. Farmac. **5**, 26 -27 (1956) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.). Staatsanstalt für Arzneimittelkontrolle, Prag.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 252—256. Farmitalia, Mailand (Italien).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951); vgl. diese Z. **137**, 217 (1952/53).

und die Hahnspitze der Bürette geführt werden. Während der Titration färbt sich die Lösung stark rot, was die Benutzung von Indicatoren unmöglich macht. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist sehr gut. H. Freytag

Die azotometrische Bestimmung von Riboflavin führen M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue[1] nach vorangehender Hydrolyse in heißer 1—2%iger Natronlauge aus. Bei einer Erhitzungsdauer von 5—15 min wird dabei die theoretische Menge Harnstoff abgespalten, der dann im Azotometer mit Natriumhypobromit oxydiert wird und ein der eingesetzten Menge Riboflavin entsprechendes Volumen gasförmigen Stickstoffs liefert. Bei kürzerem oder längerem Hydrolysieren werden zu niedrige Werte gefunden. Gleichzeitig anwesendes Lumiflavin stört die Bestimmung nicht. H. Specker

Fluorimetrische Bestimmung von Thiamin- und Riboflavin in Mischungen. W. E. Ohnesorge und L. B. Rogers[2] zeigen, daß es möglich ist, Thiamin und Riboflavin in der gleichen Lösung nebeneinander zu bestimmen, wenn man ihre Fluorescenzspektren benützt. Es zeigt sich, daß die Oxydation des Thiamins zu Thiochrom für das letztere zu einem Fluorescenzspektrum mit Maximum bei 450 mμ führt, während das Maximum für Riboflavin bei 530 mμ liegt. Zu den Messungen wurde verwendet ein aus zwei Monochromatoren des Beckman-Photometers DU bestehendes Instrument, wie bereits früher[3] beschrieben. Eine Probe von 8 ml oder weniger, welche bis zu 100 μg von jedem Vitamin enthielt, wurde in eine 25 ml-Meßflasche pipettiert. Dann wurden 2,0 ml 15%ige Natronlauge und 2 Tropfen 1%ige Kaliumcyanoferrat(III)-lösung hinzugegeben, sodann wurde einige Sekunden geschüttelt und ins Dunkle gestellt. Nach 10 min wurden 2 ml einer 3,6 n Schwefelsäure zur Neutralisation zugegeben, die Lösung wurde hierauf mit Pufferlösung p_H 7 (Citronensäure—Dinatriumphosphat) zur Marke aufgefüllt. Nach weiteren 10 min wurde die Fluorescenzintensität bei 450 und 530 mμ gemessen. Vor der Messung wurde die Einstellung des Apparates mit einer Standard-Chininsulfatlösung (0,3—3,0 μg/ml) kontrolliert. Als erregendes Licht wurde 365 mμ benutzt mit Spaltweiten von 2 und 1 mm am Monochromator 1 und 2. Die Fehlergrenze lag in der Größe von 5% für jedes der Vitamine und Konzentrationen von 0,5—4 ppm. J. Eisenbrand

Zur Bestimmung von 5-Sulfanilylamino-3,4-dimethylisoxazol (Gantrisin „Roche") haben J. Blažek und Z. Stejskal[4] eine volumetrische Methode ausgearbeitet, bei der Gantrisin mit Silbernitrat in mit Borax gepufferter Lösung titriert wird. — *Ausführung.* Man versetzt eine etwa 400 mg Gantrisin-Substanz entsprechende Menge Injektionslösung oder Tabletten mit 50 ml 55%igem Weingeist, 0,3 g Borax und 40 ml 0,1 n Silbernitratlösung, füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf, mischt gut durch und filtriert. Die ersten 20 ml des Filtrates werden beseitigt. Weitere 25 ml säuert man mit 3 ml konz. Salpetersäure an und titriert den Silbernitratüberschuß mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indicator zurück. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 0,0267304 g Gantrisin. Um die Genauigkeit dieser Methode festzustellen, haben die Autoren eine potentiometrische Titration mit Natriumnitritlösung durchgeführt. Es ergab sich eine Durchschnittsabweichung von ± 1,6%. Z. Stejskal

---

[1] J. pharmac. Soc. Japan, **75**, 1386—1389 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.) Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1017—1021 (1956). Inst. Technol., Cambridge, Mass.

[3] Collat, J. W., and L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **27**, 961 (1955); vgl. diese Z. **150**, 226 (1956).

[4] Československ. Farmac. **5**, 27—28 (1956) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.). Staatsanstalt für Arzneimittelkontrolle, Prag.

Versuche über mikrochemische und mikrophysikalische Prüfungsmöglichkeiten an medizinisch wichtigen Pyridin-Derivaten beschreibt F. Lüdy-Tenger[1]. Zur Unterscheidung und Identifizierung von *Nicotylamid, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Isonicotinsäurehydrazid (Rimifon) und Nicotinsäurehydrazid* wird eine Modifikation des Dragendorff-Reagenses mit etwas verstärktem Salzsäuregehalt („Bi I 1,5") benutzt, das sich aus Bismut. subcarbon. 0,5; Acid. hydrochloric. conc. 1,5; Kalium jodatum 4,0 und aqua dest ad 10,0 ml zusammensetzt. Wenig abgekratzte Tablettenmasse wird direkt oder nach Vorreinigung durch Mikrosublimation mit einem kleinen Tropfen „Bi I 1,5" versetzt und mit einem Deckglasbruchstück bedeckt. Die gebildeten Kristalle werden in bezug auf Kristallformen und ihre Löschung im polarisierten Licht beobachtet. Da Rimifon in 10%iger wäßriger Lösung bei dieser Fällung wenig befriedigende Kristallformen zeigt, läßt man seine NH_2-Gruppe mit Benzaldehyd und mit Vanillin (gelöst in einigen Tropfen Äthanol) reagieren. Die Reaktionsprodukte werden ebenfalls auf Schmelzpunkt, Löschung sowie Kristallform untersucht, nachdem man sie durch Lösen in wenig Äthanol und Zugabe von wenig Wasser zum klaren Filtrat umkristallisiert hat. Eine ebenfalls etwa 10%ige wäßrige Lösung von Nicotinsäureydrazid zeigt bei einer Gegenüberstellung der beschriebenen Rimifon-Reaktion mit Benzaldehyd oder Vanillin gute Unterscheidungsmöglichkeiten. In einer Tabelle werden die Reaktionsprodukte dieser beiden Substanzen auch mit verschiedenen anderen Aldehyden zusammengestellt. — *Der Nachweis von Coramin* wird durch Spaltung in Diäthylamin und Nicotinsäure-Chlorhydrat durchgeführt. Hierzu wird 1 Tropfen Coraminlösung mit 2 Tropfen Kalilauge und 1 ml Äther versetzt und geschüttelt. Nach der Schichtentrennung wird die ätherische Lösung mit einer Mikropipette weggenommen und der Äther auf dem „T. B. Block" verdampft. Nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Salzsäure wird bis zur Blocktemperatur 210° C erwärmt. Aus dem erkalteten Rückstand wird Diäthylamin mit Chloroform ausgewaschen und dann Nicotinsäure bis etwa 225° C mikrosublimiert. Nachdem das Sublimat nochmals mit Chloroform abgewaschen worden ist, werden obige Nachweise durchgeführt. Zur quantitativen Bestimmung des Coramins beschreibt Verf. die Untersuchungen mit Koflers Glaspulver-Skala und dem Mikrorefraktometer nach Jelley.

K. Wagner

Quantitative Analyse der als Antimalariamittel benutzten Chinolinderivate Chlorochin, Pentachin, Isopentachin, Plasmochin und Rhodochin. Nach Untersuchungen von A. Heyndrickx und R. Boven[2] können die genannten Verbindungen auf Grund ihres *Verhaltens an der Hg-Tropf- sowie an der rotierenden Pt-Mikroelektrode* nicht bestimmt werden, weil die Beziehung zwischen Strom und Konzentration nicht linear ist. Dagegen gelingt die indirekte Bestimmung auf Grund der *Komplexbildung bzw. Fällung* der angeführten Verbindungen mit dem Tanret-Reagens (0,05 m $HgCl_2$; 0,22 m KJ; 5 m CH_3COOH) sowie mit *Ammoniummolybdat*. — *Bestimmung mit dem* Tanret-*Reagens an der rotierenden Pt-Elektrode*. Zur direkten Analyse ist die Verbindung zwischen Chlorochin und dem Tanret-Reagens (HgJ_4^{2-}) zu stark dissoziiert, daher wird der Probe ein Überschuß an HgJ_4^{2-} hinzugefügt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und im Filtrat das überschüssige Reagens an der rotierenden Pt-Elektrode ermittelt. Der Diffusionsstrom i_d ist für HgJ_4^{2-}-Konzentrationen zwischen 0,05—0,6 mmol der Konzentration proportional. Z. B. werden 2 ml 2—4 mmol Chlorochin mit 5 ml einer Lösung von 10 mmol HgJ_4^{2-} in 0,1 n KCl/0,1 n CH_3COOH versetzt und, wie eben beschrieben, mit einem Fehler von 7—0,5% bestimmt. 1 Molekül Chlorochin reagiert mit 2 Molekülen HgJ_4^{2-}.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 104—117. Burgdorf (Schweiz).

[2] J. Pharmac. Belgique, N. S., **11**, 13—32 (1956). Univ. Gent (Belgien).

Bestimmung mit Molybdat an der Hg-Tropfelektrode. a) Da man einerseits für Molybdat gut auswertbare Reduktionsströme nur in citronensaurem Milieu (p_H 2,8) an der Hg-Tropfelektrode erhält, andererseits aber in diesem Milieu Chlorochin von Molybdat nicht gefällt wird, versetzt man in wäßriger Lösung mit überschüssigem Molybdat, filtriert den Niederschlag ab und ermittelt im Filtrat den Überschuß von Molybdat in citronensaurem Milieu polarographisch. Für Molybdatkonzentrationen zwischen 0,001—0,8 mmol ist i_d (siehe oben) der Konzentration proportional. Der Fehler für 1,75—1,25 mmol Chlorochin bei Fällung mit mmol Molybdat beträgt 3—8%. 1 Molekül Molybdat reagiert mit 2 Molekülen Chlorochin. Die Bestimmung der übrigen angeführten Chinolinderivate ist wegen zu großer Löslichkeit der gebildeten Niederschläge nicht möglich. — b) Molybdat gibt in citronensaurem Milieu (0,1 m Citronensäure-, 0,1 m KCl-, 0,03 m Na_2HPO_4-Lösungen) an der Hg-Tropfelektrode 2 Reduktionsstufen. Durch Zusatz von Chlorochin wird das Halbstufenpotential $E^1/_2$ der ersten Welle zu negativeren Potentialen verschoben. Aus einer Eichkurve log $c_{Chlorochin}$ gegen $E^1/_2$ kann man unbekannte Chlorochinkonzentrationen (1,6—0,16 mmol) mit einem Fehler von rund 3% ermitteln. Da Molybdat in alkoholischer Lösung keinen ausgeprägten Diffusionsstrom aufweist, ist die Methode auf die wasserlöslichen Verbindungen Chlorochin, Pentachin und Isopentachin beschränkt. — Eine Bestimmung der angeführten Chinolinderivate ist im übrigen auch auf Grund ihrer *katalytischen Wellen* an der Hg-Tropfelektrode möglich (0,02 –0,2 mmol wäßrige oder alkoholische Lösungen in 1 n CH_3COOH-, 1 n CH_3COONa-Lösungen auf 0—3% genau). NELLY KONOPIK

Zur Bestimmung von 6-Mercaptopurin (Puri-nethol-Tabletten, Burroughs Wellcome & Co.. London) empfehlen J. BLAŽEK und Z. STEJSKAL[1] ein argentometrisches Verfahren. 6-Mercaptopurin bildet in ammoniakalischem Medium mit Silbernitrat einen schwerlöslichen Niederschlag, der auf 1 Mol Mercaptopurin 2 Mole $AgNO_3$ enthält. Das Silber ist wahrscheinlich an die Mercapto- und an die Iminogruppe gebunden. — *Arbeitsvorgang.* Man versetzt eine etwa 250 mg 6-Mercaptopurin entsprechende Menge der feingepulverten Tabletten mit 50 ml Wasser, 15 ml 10%iger Ammoniaklösung und 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung, füllt mit destilliertem Wasser auf 250 ml auf, schüttelt gründlich durch und filtriert. Die ersten 20 ml des Filtrats werden beseitigt, weitere 50 ml werden mit Salpetersäure angesäuert und der Silbernitratüberschuß wird durch Titration mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung bestimmt [Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indicator]. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 7,6089 mg 6-Mercaptopurin (wasserfrei) oder 8,5095 mg Monohydrat. — Um die Genauigkeit zu erhöhen, empfehlen die Autoren wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Ammoniaklösung, bevor die angegebene Menge der 10%igen Ammoniaklösung zugesetzt wird. Durch Vergleich mit der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL wurde die Genauigkeit des argentometrischen Verfahrens zu 0,25% festgestellt. Z. STEJSKAL

Trennung von Coffein, Aspirin und Phenacetin durch Papierelektrophorese. Nach M. VIETTI-MICHELINA[2] lassen sich Coffein, Aspirin und Phenacetin papierelektrophoretisch trennen, wenn in Pufferlösung vom p_H-Wert 6,2 (hergestellt aus 50 ml 0,2 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung und 8,6 ml 0,2 m Natronlauge und mit Wasser zu 200 ml ergänzt) auf 34 × 5 cm großen Streifen 5 Std mit 2 Milliamp. je Zentimeter Papierbreite elektrolysiert wird, nachdem 13 cm vom Streifenende

[1] Českoslov. Farmac. **5**, 29—30 (1956) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.). Staatsanstalt für Arzneimittelkontrolle, Prag.

[2] Pharmac. Acta Helvetiae **31**, 347—349 (1956). Instit. Merceologico, Univ. Turin.

entfernt die Probe aufgebracht ist, die mindestens 100 μg Phenacetin bzw. Coffein und nur 20 μg Aspirin enthalten muß. Phenacetin wandert nicht, Aspirin am schnellsten. Aspirin wird im ultravioletten Licht, nach Bedämpfen mit Joddampf wird Phenacetin mit Salpetersäure, Coffein wird mit Phosphormolybdänsäure identifiziert. K. Cruse

Elektrophoretische und polarographische Untersuchungen zur chemischen Prüfung verschiedener ACTH-Präparate (= adrenocorticotropes Hormonpräparat) haben H. C. Gabsch und M. Büchner[1] unternommen. Es werden papierelektrophoretisch nach W. Grassmann und K. Hannig[2] und polarographisch nach H. Hasselbach und K. Schwabe die Präparate Acton, Serpens und Cortrophine neben Präparaten des Dresdener Arzneimittelwerks (Chargen 035, 86, 115) untersucht und bezüglich der Anteile an vier verschiedenen Fraktionen miteinander verglichen. Qualitativ werden auch die Polarogramme auf ihren „Eiweißcharakter" geprüft. K. Cruse

Azotometrische Bestimmung von Penicillin. Nach M. Nagawa und H. Shindo[3] erwärmt man das Penicillin mit n Natronlauge, säuert dann mit 5%iger Salzsäure an und erhitzt 1 Std lang im kochenden Wasserbad, um die beiden primären Aminogruppen quantitativ in Freiheit zu setzen. Der Stickstoff wird volumetrisch nach der van Slyke-Methode bestimmt. Die Erfassungsgrenze liegt bei 30 μg Penicillin G—K je Milliliter Endlösung. K. Wagner

Bestimmungsverfahren für die Antibiotica Chlortetracyclin (Aureomycin) und Tetracyclin einzeln und nebeneinander beschreiben F. S. Chiccarelli, P. van Gieson und M. H. Woolford jr.[4]. Chlortetracyclin wird in stark alkalischer Lösung zu Isochlortetracyclin abgebaut, das eine charakteristische blaue Fluorescenz mit dem Maximum bei 428 mμ gibt. Die Eichkurve ist zwischen 0 und 3,5 μg/ml nahezu linear. Tetracyclin fluoresciert nicht und beeinträchtigt in kleinen Mengen die Bestimmung von Aureomycin nicht. Tetracyclin gibt in wäßrig-alkalischer Lösung eine quantitativ meßbare Gelbfärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 380 mμ. Aureomycin ist unter den gleichen Bedingungen farblos und stört die Tetracyclinbestimmung nicht. — *Ausführung. Bestimmung von Chlortetracyclin.* Die Anregung der Fluorescenz erfolgt mit 365 mμ (Corning Glasfilter Nr. 5840, 8 mm dick). Zur Messung dient eine Vakuum-Photozelle mit Corning-Filter Nr. 5113 (2 mm) und Nr. 3389 (2 mm). Zur Vergrößerung der Genauigkeit läuft bei jeder Bestimmung ein Standard von Chlortetracyclin mit. — Man löst 0,1 g Probe in Wasser und füllt mit Wasser zu 1 l auf. 6 ml dieser Lösung und 6 ml der Standardlösung (100 mg Hydrochlorid in 1 Liter) versetzt man in je einem 200 ml-Meßkolben mit 180 ml Wasser und 10 ml 5 n Natronlauge und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 15—20 min erfolgen die Messungen. — *Bestimmung von Tetracyclin in Aureomycin.* Man löst 200 mg Probe in Wasser zu 500 ml, versetzt 50 ml der Lösung mit 2 ml 10%iger $NaHSO_3$-Lösung und 5,0 ml 5 n Natronlauge, füllt auf 100 ml auf, läßt 1 Std bei Raumtemperatur stehen und mißt dann bei 380 mμ gegen Wasser. Die Eichkurve wird mit Aureomycinlösungen (200 mg in 500 ml) aufgestellt, denen steigende Mengen Standard-Tetracyclinlösung zugefügt werden. J. Eisenbrand

[1] Pharmazie **11**, 133—135 (1956). Stadtkrankenhaus Dresden-Friedrichstadt.

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 101—102 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Sankyo Co., Ltd., Tokyo (Japan).

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 418—420 (1956). Amer. Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA).

4. Analyse von biologischem Material

Eine einfache Methode zur Analyse von Gewebsschnitten wird von J. LINDNER[1] beschrieben. Lebensfrisch entnommenes Gewebe wird zu einem Würfel von genau bekannter Kantenlänge zurechtgeschnitten. Man fertigt dann mit dem Gefriermikrotom Schnitte von möglichst gleicher Dicke an. Die Schnitte werden auf die Startlinie eines Papierchromatogramms aufgebracht; einige dieser Schnitte werden durch Auftropfen mit einem Extraktionsmittel behandelt, bis sich ein Hof um den Schnitt herum bildet. Am Rand der Startlinie werden Tropfen von Kontrollmischungen der Teststoffe aufgebracht. Man stellt das Papier in passend ausgewählte Lösungsmittel und chromatographiert mit der auf- oder absteigenden Methode. Die Auswertung erfolgt wie üblich. In ganz ähnlicher Weise können Gewebsschnitte von etwas größerer Dicke mit Hilfe der Papierelektrophorese untersucht werden. Zur Kontrolle können weitere Gewebsschnitte auf Filterpapier aufgeklebt und in einem Mikrosoxhlet extrahiert werden, die erhaltene Lösung wird eingeengt und mit Hilfe der Papierchromatographie oder -elektrophorese untersucht. Bei größeren Mengen an Lösung können Reagensglasversuche zur Ergänzung durchgeführt werden, bzw. histochemische Untersuchungen werden an den restlichen Gewebsschnitten ausgeführt. BARBARA GRÜTTNER

Ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren von Heptulosen in Blut, Serum, Erythrocyten und Gewebehomogenaten gründen J. ŠONKA und M. KUCHÁŘOVÁ[2] auf die spezifische Farbreaktion *mit Orcin in Trichloressigsäure und Butanol*[3]. Führt man die Farbmessung bei 610 mμ aus, so wird die Bestimmung der Heptulosen durch andere Zucker nicht gestört. Für Harn ist das Verfahren wegen der oft auftretenden intensiven Braunfärbung nicht geeignet. — *Ausführung.* Man löst 80 g Trichloressigsäure in dest. Wasser, fügt 0,5 g Orcin zu und verdünnt zu 100 ml. Das Reagens ist im Halbdunkel 1 Woche haltbar. Man mißt 3 ml Reagenslösung und 2 ml enteiweißte Probe in ein Reagensglas ab, verschließt mit einem gut anliegenden birnenförmigen Glas und taucht das Reagensglas bis zum Flüssigkeitsspiegel auf 1 Std in ein siedendes Wasserbad ein. Den oberen Teil kühlt man mit einem Ventilator, wobei das Bad selbst vor Abkühlung durch einen Blechschirm geschützt bleibt. Nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur colorimetriert man bei 620 mμ. Es empfiehlt sich, ebenfalls mit Trichloressigsäure zu enteiweißen. 2 ml Substrat (Serum oder Gewebebrei) schüttelt man mit dem gleichen Volumen 20%iger Trichloressigsäure und pipettiert 2 ml der überstehenden Flüssigkeit ab. Filtrieren ist nicht empfehlenswert. Das Orcinreagens wird in diesem Falle nur mit 75 g statt mit 80 g Trichloressigsäure hergestellt. — Die Eichkurve ist im Konzentrationsbereich von 1—5 mg-% *Sedosan* praktisch linear. — Die Empfindlichkeit der Methode ist bedeutend. Erfaßbar sind Mengen von weniger als 1 mg-% *Sedoheptulose*; für *D-Mannoheptulose* ist die Reaktion noch empfindlicher. Längeres Erhitzen im Wasserbad vertieft die Färbung, erhöht aber auch den Verdunstungsverlust, der in 1 Std bei 5 ml weniger als 0,1 ml betragen soll. H. FREYTAG

Eine einfache polarographische Methode zur Bestimmung von Pyrazinamid neben Isoniazid in Blutserum oder Plasma hat G. R. SVOBODA[4] angegeben: 1 ml

---

[1] Naturwissenschaften **43**, 201 (1956). Städt. Krankenanstalten, Mannheim.

[2] Chem. Listy **50**, 388—390 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] KLEVSTRAND, R., und A. NORDAL: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 1320 (1950); BEVENUE, A., und K. T. WILLIAMS: Arch. Biochem. Biophysics **34**, 225 (1951); vgl. diese Z. **138**, 144 (1953).

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 405—410 (1956). Fitzsimons Army Hospital, Denver, Col. (USA).

Serum oder Plasma wird zunächst nach Zugabe von 1 ml gesättigter Uranylacetatlösung 20 min zentrifugiert (1800 U/min) und von Protein befreit. Man dekantiert hierzu. Die klare Lösung wird mit 3 ml Universalpufferlösung (0,1 m Phosphorsäure, Essigsäure und Borsäure, 0,5 m Kaliumchlorid) vom p_H-Wert 1,5 versetzt und abermals 20 min zentrifugiert, um ausgeflocktes Uranylphosphat abzutrennen. Man setzt dann noch 2 ml Wasser hinzu, damit das Gesamtvolumen mindestens 5 ml beträgt, pipettiert 5 ml ab, behandelt 5 min mit Stickstoff und polarographiert von — 0,2 bis — 0,6 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ($m^{2/3}\,t^{1/6} = 2{,}4721$ bei $-0{,}3$ V). Es wird mit der Eichkurve verglichen, die für die einzige Stufe bei — 0,39 V (reines Amid) bei Konzentrationen bis zu 160 μg/ml linear und für Bestimmungen in Serum und in Plasma identisch verläuft. Auch Pyrazinsäure wird in einer einzigen Stufe bei einem Halbstufenpotential von — 0,383 V (p_H-Wert 1,5) reduziert. Ist auch Pyrazinsäure zugegen, so muß zweckmäßig nach der Methode von A. Frisque[1] (Methode des kleinsten Fehlers) ausgewertet werden. Isoniazid stört die Analyse nicht und kann direkt anschließend bestimmt werden. K. Cruse

Farbtest für Blut und Zucker im Harn. E. Sawicki[2] macht darauf aufmerksam, daß die von J. Kamlet[3] zum Nachweis von Blut angegebene Reaktion (Benzidinblaubildung mit Benzidin und Peroxyd, Perborat oder Persulfat) nicht für Blut spezifisch ist. Positive Reaktion geben vielmehr auch Zucker, ferner Formaldehyd, Eisen(III)-chlorid sowie Leitungswasser. Die Reaktion ist also mit Vorsicht zu benutzen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,003% Blut oder 0,4% Zucker im Urin. — *Ausführung.* a) Zu einer kleinen Menge eines Gemisches aus Benzidin-Natriumperborat-Kaliumhydrogenphthalat (2 : 2 : 1) gibt man eine kleine Menge Urin und beobachtet etwa 2 min. In Anwesenheit hinreichender Mengen Zucker oder Blut tritt innerhalb dieser Zeit Blaufärbung ein. — b) Zu einer 1 cm-Schicht des Gemenges Benzidin-Natriumperborat (1 : 1) in einer Proberöhre nach Kahn gibt man 1 ml Urin und 0,5 ml Eisessig und mischt, ohne die feste Substanz aufzuwirbeln. Bei positiver Reaktion tritt innerhalb von 2 min an der Grenze zwischen fester Substanz und Lösung Blaufärbung ein. H. Carls

Die fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin, Noradrenalin und Oxytyramin im Harn gelingt nach H. Weil-Malherbe[4] mit Hilfe der gelbgrünen Fluorescenz, die diese drei Brenzcatechinamine mit Äthylendiamin geben. Unter Benützung eines Gelbfilters erfaßt man die Summe der drei Amine. Vor der Bestimmung werden die 3 Stoffe isoliert, indem man den Urin eine Aluminiumoxydsäule bei p_H 8,5 passieren läßt und die Brenzcatechinderivate dann mit Säure eluiert. Die weitere Reinigung erfolgt an einem Kationenaustauscher (Zeokarb 225; 40—70 mesh) und Elution mit 0,2 m $BaCl_2$-Lösung. — Adrenalin und Noradrenalin werden getrennt bestimmt durch die Methode von A. Lund[5] oder von v. Euler[6]. Oxytyramin wird dann als Differenz erhalten. Zugesetzte Brenzcatechinamine wurden so im Mittel zu 87% wiedergefunden, mit einer Schwankungsbreite von 60—110%. Die in 30 hydrolysierten Harnproben gefundenen Konzentrationen waren: Adrenalin 11,2 $\pm$ 0,89, Noradrenalin 24,8 $\pm$ 1,68, Oxytyramin 82,3 $\pm$ 13,3 μg/l. J. Eisenbrand

[1] Frisque, A., V. W. Meloche and I. Shain: Analyt. Chemistry **26**, 471 (1954); vgl. diese Z. **144**, 202 (1955).

[2] Chemist-Analyst **45**, 45—46 (1956). Univ. Gainesville, Florida (USA).

[3] U. S. Pat. 2 290 436 v. 21. 7. 1943; Chem. Abstr. **37**, 402 (1943).

[4] Biochemic. J. **63**, 4 P (1956). Runwell Hosp., Wickford, Essex (England).

[5] Acta pharmacol, toxicol. (Kopenhagen) **5**, 231 (1949); **6**, 137 (1950); vgl. diese Z. **133**, 457, 458 (1951).

[6] von Euler, U. S., und I. Floding: Acta physiol. scand. (Stockholm) **33**, Suppl. **118**, 45, 57 (1955).

Zur Papierchromatographie von Steroidgemischen hat G. W. OERTEL[1] die in Abb. 1 wiedergegebene Kleinkammer verwendet, die aus lösungsmittelfestem Kunststoff gefertigt ist (10 × 7,5 × 5 cm). Der mit Kunststoff-Folie unterlegte und mit Methanol-Propylenglykol imprägnierte Streifen wird vom einsetzbaren Trog über zwei Bügel zum Spalt *Z* geführt, so daß der Entwickler (Benzol-Cyclohexan 1:1) dort verdampfen kann. Zur fraktionierten Chromatographie wird das zungenförmige Streifenende so aus dem Spalt herausgeführt, daß der Spalt gerade an der Einschnürung des Streifens liegt und mit zwei Kunststoff-Schiebefenstern weitgehend geschlossen werden kann. Mehrere 17-Ketosteroide lassen sich in dieser Kammer auf Schl. u. Sch.-Papier Nr. 2043b in 5—6 Std einwandfrei trennen. K. CRUSE

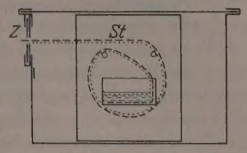


Abb. 1. Kleinkammer nach OERTEL

Über eine neue Farbreaktion auf 17-Hydroxycorticoide und verwandte Verbindungen berichten P. R. STEYERMARK und W. J. NOWACZINSKI[2]. Nach der letzten Mitteilung über Farbspektren von Steroiden in „100%iger" Phosphorsäure[3] beschreiben die Verff. nun eine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure, die mit P_2O_5 wasserfrei gemacht ist. — *Bereitung des H_2SO_4-P_2O_5-Reagenses* (SPR): 100 g konz. Schwefelsäure (D 1,84) werden mit 50 g P_2O_5 (p.a.) gut geschüttelt und durch Glaswolle filtriert. — *Ausführung der Bestimmung.* Man fügt 3 ml SPR dem trockenen Steroidrückstand zu, erwärmt 40 min auf 55—60° C und nimmt das Absorptionsspektrum bei 400—600 mμ gegen einen entsprechenden Leerwert auf. Die Küvetten sollen dabei durch Deckel verschlossen sein. Zur Messung verwenden die Verff. ein Beckman-DU-Gerät. Von 86 untersuchten Steroiden geben nur die unten angeführten (Nr. 1—9) ein Maximum zwischen 500 und 650 mμ (Nr. 1—7 rot bis bläulichviolett, 8 und 9 violett), während ein 20 α-Oxysteroid (Nr. 10) orange Farbe zeigt. Verff. können noch nicht sagen, ob die Spezifität ihrer Farbreaktion auch die 20 β-Oxysteroide (Nr. 8 und 9) einschließt. Für Nr. 1, 2 und 3 besteht eine Proportionalität zwischen Steroidkonzentration und Extinktion, wie durch Eichkurven gezeigt wird. Die Spektren sind innerhalb 3 Std stabil und die Nachweisgrenze

Extinktion von 17-Oxycorticoiden und verwandten Verbindungen nach Behandlung mit SPR (25 μg Steroid/ml SPR)

Name der Verbindung	λmax mμ	*E*
1. Cortison	563	0,300
2. Hydrocortison	548	0,625
3. 11-Desoxycortison	530	0,685
4. 11-Epihydrocortison	544	0,666
5. Δ^4-Pregnen-8β, 17α, 21-triol-3,20-dion	503	0,862
6. Δ^4-Pregnen-6β, 17α, 21-triol-3,20-dion	503	0,855
7. Δ^4-Pregnen-14α, 17α, 21-triol-3,20-dion	545	0,630
8. Δ^4-Pregnen-11β, 17α, 20β, 21-tetrol-3-on-monohydrat	525	0,479
9. Δ^4-Pregnen-17α, 20β, 21-triol-3,11-dion	508	0,104
10. Δ^4-Pregnen-17α, 20α, 21-triol-3-on	490	0,855

[1] Naturwissenschaften **43**, 251 (1956). Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/Main.

[2] Arch. Biochem. Biophysics **59**, 1—4 (1955). Hotel-Dieu Hosp., Montreal, Quebec (Canada).

[3] NOWACZINSKI, W. J., and P. R. STEYERMARK: Arch. Biochem. Biophysics **58**, 453 (1955); vgl. diese Z. **154**, 392 (1957).

liegt bei ungefähr 7 μg Steroid/ml SPR. Zur Anfärbung von Papierchromatogrammen ist die Reaktion ungeeignet, da dabei das Papier zerstört wird. H. PELZER

Die UV-spektrophotometrische Mikromethode zur Bestimmung von Aminosäuren und Peptiden von J. R. SPIES[1] wird von A. CHERKIN, H. WOLKOWITZ und M. S. DUNN[2] überprüft und die Genauigkeit für kleinste Mengen ($< 1\ \mu$ Mol) verbessert. Die Verfasser untersuchen nach der Vorschrift von SPIES die UV-Absorption der Kupferkomplexe von 19 Aminosäuren und 2 Peptiden von 207—255 mμ. Die Meßgrundlage ist die Absorption des Kupferalaninkomplexes bei 235 mμ. Die Umrechnungsfaktoren der anderen Aminosäuren für äquimolare Mengen sind angegeben. H. SPECKER

Über die Funktion und die Bestimmung der SH-Gruppen in Proteinen gibt K. HEIDE[3] eine zusammenfassende Darstellung. Nach kritischer Betrachtung der verschiedenen Methoden kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß die amperometrische Titration mit Silbernitrat[4] das Verfahren der Wahl ist. Die Apparatur und das Verfahren werden beschrieben. Die Cysteinbestimmung im Pferdeserum ergibt, daß bei gegen Diphtherie immunisierten Tieren rund die Hälfte gegenüber Normaltieren vorliegt. E. MÜLLER, Würzburg

Eine modifizierte photometrische Bestimmungsmethode von Histamin geben J. BARAUD und L. GENEVOIS[5] an. — *Ausführung.* Die Probe wird mit Trichloressigsäure enteiweißt, das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit 10 n Natriumcarbonat auf $\sim$ 1 n Natriumcarbonat gebracht. Durch 3 malige Ätherextraktion (jedes Äthervolumen gleich Wasserphase) entfernt man die Fette und Indolbasen. Aus der alkalischen Lösung extrahiert man dann durch 4 maliges Ausschütteln (Volumen wie oben) mit synthetischem Pentanol (BASF Ludwigshafen) das Histamin(HI) quantitativ, während Polyphenole, Adrenalin, Tyrosin, Tyramin u. a. zurückbleiben. Aus dem Pentanol schüttelt man HI mit 2×5 ml n Salzsäure aus. Zur Diazotierung mischt man im Eisbad 0,005 m p-Bromanilin (860 mg/l) in 0,1 n Salzsäure mit dem gleichen Volumen 0,02 m Natriumnitritlösung. 5 ml dieses Gemisches versetzt man mit 5 ml 0,1 m Natriumcarbonatlösung und einem aliquoten Teil der HI-Lösung. Nach 5 min im Eisbad schüttelt man den Farbstoff mit 5 ml Isobutylalkohol aus und photometriert bei 546 mμ. Standardlösungen (2 bis 50 μg HI) und Blindwerte laufen mit. Verff. finden im normalen Menschenblut 33 μg HI/l (Streuung 20—46 μg). Bei einer Reihe von Krankheiten ist der HI-Wert im Blut bis auf das 10fache erhöht, bei anderen überhaupt nicht.
E. MÜLLER, Würzburg

Ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlenhydrat- und Protein-Komponente der Präzipitate von Polysaccharid-Systemen beschreibt E. MIKULASZEK[6]. Das Verfahren beruht auf der Verwendung von DISCHES α-Naphtholreagens zur Ermittelung der Kohlenhydrate (KH) und von einem nach KABAT-MAYER modifizierten FOLIN-CIOCALTEU-Reagens zur Bestimmung der Proteine (Pr). Als

[1] J. biol. Chemistry **195**, 65 (1952). Das Verfahren entspricht bis auf die Messung im UV-Licht der Arbeitsweise von J. R. SPIES und D. C. CHAMBERS: J. biol. Chemistry **191**, 787 (1951); vgl. diese Z. **137**, 80 (1952/53).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 895—896 (1956). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[3] Behringwerke-Mitt. H. **30**, 97—112 (1955).

[4] BENESCH, R., u. R. E. BENESCH: Arch. Biochemistry **19**, 35 (1948); ROSENBERG, S., J. C. PERRONE u. P. L. KIRK: Analyt. Chemistry **22**, 1186 (1950); WEISSMANN, N., E. B. SCHOENBACH u. E. B. ARMISTEAD: J. biol. Chemistry **187**, 153 (1950); vgl. diese Z. **134**, 464 (1951/52).

[5] Bull. Soc. chim. France **1956**, 681—683. Fac. des Sciences, Bordeaux (Frankreich).

[6] Bull. Acad. pol. Sci., Classe 2, **3**, 21—25 (1955). School of Med., Warschau.

Vergleich dienen Standardlösungen von 2% Mannose und von γ-Globulin, das am besten aus dem Serum der Tiere gewonnen wird, die für die Durchführung der Versuche benützt werden. Man bringt in zwei Reihen von 3 ml fassenden Zentrifugengläsern je 0,5 ml von in geometrischer Progression verdünnten Lösungen des Polysaccharidantigens, dessen höchste Konzentration 10 mg/ml beträgt, fügt zu jedem Röhrchen 0,5 ml des zu fällenden Serums, mischt und läßt 24 Std bei 0—2° C stehen. Dann wird zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit b) wird quantitativ von der Fällung a) abgetrennt und in zwei weitere Serien von Testgläsern I und II gebracht. Nun wäscht man a) je 3 mal mit gekühlter Salzlösung, löst anschließend in je 0,5 ml 1 n Natronlauge und führt mit je 0,2 ml dieser Lösungen die KH- und Pr-Bestimmungen durch, wobei als Standard die Mannose- bzw. Globulinlösung dienen. Nun gibt man zu den Zentrifugaten b) in der Serie I je 0,5 ml des zu fällenden Serums, zu denen der Reihe II je 0,5 ml Antigenlösung von der Konzentration 1 mg/ml und behandelt die Ansätze wie oben beschrieben. Die Durchführung der Bestimmung von Mannan aus Candida albicans mittels Kaninchenserums wird im Original ausführlich behandelt. K. Söllner

Zur Bestimmung von Triosephosphatisomerase gibt W. S. Beck[1] eine photometrische Methode an. Sie beruht auf der Tatsache, daß die beiden Substrate Glycerinaldehyd-3-Phosphat (G-3-P) und Dioxyacetonphosphat (DAP) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,,4-DPH) zwar den gleichen Farbstoff, Methylglyoxal-2,4-Dinitrophenylosazon + wenig Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylosazon, aber mit verschiedener, exakt reproduzierbarer Geschwindigkeit bilden. — *Ausführung.* 1,0 ml 100 μm tris-Oxymethylaminomethanpufferlösung p_H 7,4, 0,2 ml 0,7 μm G-3-P, 1,0 ml Wasser und als Isomerasequelle 0,2 ml Homogenat menschlicher Leukocyten nach W. S. Beck und W. N. Valentine[2] versetzt man 5 min nach dem Homogenatzusatz schnell hintereinander mit 0,2 ml 0,22 m Hydrazinsulfat und 2,0 ml 10%iger Trichloressigsäure. Parallelansätze mit G-3-P-Zusätzen nach der Homogenatinaktivierung, mit G-3-P ohne Homogenat, mit DAP ohne Homogenat und als Blindversuche Wasser-Pufferlösung ohne Homogenat oder Substrat laufen mit. 1 ml eiweißfreies Filtrat bringt man in eine 1 cm-Küvette, setzt 1,0 ml 0,75 n Natronlauge zu, erwärmt im Thermostaten auf 38° C, setzt unter Mischen 1,0 ml 5 μm 2,4-DPH-Lösung in 2 n Salzsäure zu, läßt genau 10 min bei 38° C stehen und versetzt mit 7 ml 0,75 n Natronlauge. Nach 10 min langem Stehen bei Raumtemperatur mißt man gegen die Blindwerte bei 550 mμ. In aliquoten Teilen eiweißfreien Filtrats bestimmt man den alkalilabilen Phosphor nach O. Meyerhof und K. Lohmann[3]. Die Umwandlungsrate ergibt sich aus [G-3-P] / [DAP] und [alkalilabiler Phosphor]. E. Müller, Würzburg

Für die schnelle und genaue Bestimmung der Aktivität von Cholinesterase haben D. W. Einsel jr., H. J. Trurnit, S. D. Silver und E. C. Steiner[4] *einen automatischen, elektrolytischen Titrator* entwickelt. Dieser erlaubt die Geschwindigkeit, mit der Essigsäure bei der durch Cholinesterase katalysierten Hydrolyse von Acetylcholinchlorid gebildet wird, direkt zu messen. Die Methode stellt erstmals eine Anwendung der Coulometrie zur Untersuchung kinetischer Prozesse dar und beruht darauf, daß die H^+-Ionen in demselben Maße, wie sie bei der Hydrolyse entstehen, elektrolytisch entfernt werden. Die hierfür nötige Einrichtung besteht aus einem p_H-Meter, einem Recorder und einem mit der Schreibfeder mechanisch gekoppelten Potentiometer, das über eine Batterie die Elektrolyse-

[1] Arch. Biochem Biophysics **60**, 1—6 (1956).
[2] Cancer Res. **12**, 818, (1952)
[3] Biochem. Z. **271**, 89 (1934).
[4] Analyt. Chemistry **28**, 408—410 (1956). Med. Labs., Army Chem. Cent., Md. (USA).

spannung liefert. Beckman-Pt-Elektroden (Nr. 281) haben sich gut bewährt; bei anderen Pt-Drahtelektroden ist auf möglichst kleine Oberfläche zu achten, da sonst bisher nicht geklärte Abweichungen auftreten. Im Kathodenraum der bereits beschriebenen[1], jedoch modifizierten Elektrolysenzelle befinden sich neben der Pt-Elektrode 2 Elektroden für die p_H-Messung. Der Katholyt wird gerührt und mit einem schwachen Überdruck von N_2 vor CO_2 geschützt. — *Arbeitsweise des Gerätes und Ausführung einer Bestimmung*: Kathodenraum und der durch eine Membran abgetrennte Anodenraum werden mit einem geeigneten Elektrolyten beschickt (0,1 bis 2,0 m NaCl-, NaBr-, KCl- oder KBr-Lösung; ggf. in Anwesenheit von 0,01 m $MgCl_2$). Dann wird ein bestimmter p_H-Wert am p_H-Meter eingestellt. Ist dieser p_H-Wert gleich dem des Elektrolyten, wird bei Einschalten des Batteriestromkreises keine Veränderung eintreten. Fügt man jedoch dem Katholyten die zu untersuchende Enzymprobe (maximal 2 ml) und das Substrat (Endkonzentration z. B. 0,004 m Acetylcholinchlorid) hinzu, so wird infolge Hydrolyse der p_H-Wert abnehmen. Eingestellter p_H-Wert und p_H des Katholyten sind nun verschieden, das Nullinstrument am p_H-Meter (bzw. die Schreibfeder am Recorder) wird einen Strom anzeigen und über das Potentiometer so lange eine zunehmende Spannung an die Pt-Elektroden anlegen, bis die Geschwindigkeit der H^+-Ionenentfernung gleich der Geschwindigkeit der H^+-Ionenbildung durch die enzymatische Reaktion geworden ist. (Will man die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem ursprünglich eingestellten p_H-Wert messen, so kann man nach Erreichen des Gleichgewichts durch entsprechendes Verstellen der Recorderfeder mittels eines zwischen p_H-Meter und Recorder geschalteten Spannungsteilers die überschüssigen H^+-Ionen kompensieren und muß neuerlich Gleichgewichtseinstellung abwarten.) Mit Hilfe des Faraday-schen Gesetzes läßt sich aus dem im Elektrolysestromkreis gemessenen Gleichgewichtsstrom in mA durch Multiplikation mit 0,621 Mikroäquivalenten/mA-min die Reaktionsgeschwindigkeit in Mikroäquivalenten/min berechnen. Die Zeit, um das dynamische Gleichgewicht zu erreichen, schwankt bei einem Zellvolumen von 13 ml zwischen 0,5 bis 3 min. Der p_H-Wert wird während der Messung auf 0,01 p_H konstant gehalten. Alle Messungen wurden bei p_H 7,3 durchgeführt. Hierbei erhält man einen reproduzierbaren Blindwert, der auf hydrolytische Spaltung von Acetylcholinchlorid in Abwesenheit von Cholinesterase zurückgeht und berücksichtigt werden muß. Der Gleichgewichtsstrom, aufgetragen gegen die zugegebene Menge Enzym, ergibt eine Gerade, d. h. die gemessene Enzymaktivität ist proportional der Enzymkonzentration. Auf diese Weise wurde die Enzymaktivität des Blutes von Menschen, Hunden, Ratten, Ziegen und Kaninchen in Abhängigkeit vom p_H-Wert, von der Temperatur sowie der Ionenstärke untersucht. — Das Gerät wurde mit gemessenen Mengen standardisierter Salzsäure, die mit bestimmter Geschwindigkeit zugegeben wurde, geeicht; es ergaben sich positive Fehler im Bereich von 0,2—2,8%. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm$ 0,04 Mikroäquivalente/min. Bei entsprechender Abänderung kann die beschriebene Apparatur auch zum Studium der Kinetik anderer chemischer Reaktionen oder dynamischer Prozesse (Diffusion, Lösungsgeschwindigkeiten) verwendet werden. Nelly Konopik

---

Druckfehlerberichtigung

In dem Referat der Arbeit von J. Bergerman und J. S. Elliot[2] über *eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Oxalsäure* muß es in der 4. Zeile von unten heißen: .... schüttelt nach 60 sec gründlich, *stellt 45 min in ein Wasserbad von 80—90° C* und mißt ....

---

[1] Epstein, J., H. A. Sober u. S. D. Silver: Analyt. Chemistry **19**, 675 (1947).

[2] Vgl. diese Z. **152**, 378 (1956).